



Etude par photoémission résolue en angle et en spin de Mn₅Ge₃/Ge(111) en couches minces

Waly Ndiaye

► To cite this version:

Waly Ndiaye. Etude par photoémission résolue en angle et en spin de Mn₅Ge₃/Ge(111) en couches minces. Autre [cond-mat.other]. Université de Cergy Pontoise; Université Cheikh Anta Diop (Dakar), 2013. Français. NNT : 2013CERG0640 . tel-00926486

HAL Id: tel-00926486

<https://theses.hal.science/tel-00926486>

Submitted on 27 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

THESE

Présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CERGY-PNTOISE

Discipline : physique des matériaux

Waly NDIAYE

**Etude par photoémission résolue en angle et en spin
de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ en couches minces**

Soutenue le 02 juillet 2013
devant la commission d'examen :

M. Jean-Michel MARIOT
Mme Christine BOEGLIN
Mme Francine SOLAL
M. Karol HRICOVINI
Mme Christine RICHTER

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directrice de thèse

A la mémoire de mon Oncle

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Surfaces de l'Université de Cergy Pontoise. Je remercie très sincèrement Monsieur Karol Hricovini, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise, et toute l'équipe du LPMS de m'avoir accueilli et intégré au sein de leur laboratoire. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir transmis leur enthousiasme scientifique et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée tout le long de ces années.

Que Madame Christine Boeglin, Directrice de Recherche au CNRS de Strasbourg, et Madame Francine Solal, Professeur à l'Université de Rennes 1, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je leur suis sincèrement reconnaissant pour l'intérêt qu'elles y ont porté et pour toutes leurs remarques.

Je remercie Monsieur Jean-Michel Mariot, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et d'avoir aussi examiné minutieusement le manuscrit.

Ce travail a été dirigé avec beaucoup de soin et de patience par Madame Christine Richter, Professeur à l'Université de Cergy-Pontoise. Ses qualités scientifiques et humaines inestimables sont à l'origine de l'aboutissement de ce travail. Qu'elle soit donc assurée de ma profonde reconnaissance.

Je voudrais remercier chaleureusement Madame Paola De Padova du Laboratoire ISM-CNR, Istituto di Struttura della Materia, Roma, Italy, pour m'avoir fait bénéficier de son expertise en physique des surfaces.

Je remercie le groupe du Dr Sylvia Picozzi, Università degli Studi dell'Aquila, Italie, et en particulier le Dr Alessandro Stroppa, qui ont bien voulu me communiquer les résultats de leurs calculs de bandes les plus récents sur Mn_5Ge_3 .

Mes remerciements à tous les membres du LPMS : Olivier Heckmann et Eric Somson avec qui j'ai beaucoup travaillé au Laboratoire sous l'expérience de photoémission.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'équipe de la ligne de lumière CASSIOPEE du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL et à celle de la ligne I-3 du centre de rayonnement synchrotron MAX-lab pour leur accueil lors des mesures de photoémission résolue en angle et en spin.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance et mon affection aux doctorants du LPMS pour les « coups de mains » qu'ils m'ont donnés et pour les conditions de travail agréables qu'ils ont contribué à créer.

Je ne saurais terminer sans remercier les membres du Groupe de Physique des Solides et Science des Matériaux de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, au sein duquel j'ai fais mes premiers pas dans la recherche, pour la qualité de la formation qui m'y a été dispensée. Je remercie particulièrement Monsieur Oumar Sakho, Monsieur Aboubaker Chedikh Bèye et Monsieur Sossé Ndiaye pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués.

Je tiens à remercier le Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France à Dakar pour m'avoir octroyé un soutien financier d'une durée de quatre mois par an pendant une durée de trois ans.

Je remercie toute ma famille et mes amis, en particulier ma mère et ma très chère Aicha Faye.

Résumé

Mn_5Ge_3 suscite de l'intérêt pour des applications dans le domaine de l'électronique de spin car il a une température de Curie élevée (≈ 300 K) et il peut croître épitaxialement sur des substrats Ge(111) permettant ainsi d'injecter directement dans le semi-conducteur Ge un courant polarisé en spin.

Nous avons étudié par photoémission résolue en angle et en spin (ARPES, SARPES), utilisant le rayonnement synchrotron, des films minces de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3(001)$, obtenus par croissance sur la surface reconstruites Ge(111)-c(2x8).

Les résultats ARPES, obtenus dans les plans ΓALM et ΓAHK , sont en accord avec des simulations faites sur la base de calculs de structure de bandes faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les mesures SARPES faites en plusieurs points du plan ΓALM sont aussi bien reproduites par ces simulations.

D'une façon globale, nos résultats apportent une validation remarquable de la description des propriétés électroniques de Mn_5Ge_3 par des calculs DFT. Seule l'intensité spectrale au niveau de Fermi n'est pas bien expliquée par la simulation. Cette différence est attribuée à la nature tridimensionnelle de l'échantillon et à des effets de corrélation.

Abstract

Mn_5Ge_3 attracts strong interest for spintronics applications because it has a high Curie temperature (≈ 300 K) and it can be grown epitaxially on Ge(111) substrates, permitting a direct injection of a spin-polarized current into the Ge semiconductor.

$\text{Mn}_5\text{Ge}_3(001)$ thin films grown on the Ge(111)-c(2x8) reconstructed surface were studied by angle- and spin- resolved photoemission (ARPES, SARPES) using synchrotron radiation. ARPES results, obtained in the ΓALM and ΓAHK planes, are in agreement with simulations done with the help of band structure calculations based on the density functional theory, taking into account lifetime broadening and broadening caused by correlation effects.

SARPES measurements done at several k-points of the ΓALM plane are also well accounted for by these simulations.

Overall our results provide a remarkable validation of DFT calculations for a proper description of the electronic properties of Mn_5Ge_3 . Only the spectral intensity at the Fermi level is not well explained by the simulation. This departure is attributed to the 3D nature of the sample and to correlation effects.

Introduction et motivation	1
1 Electronique de spin : électronique et magnétisme	1
2 Les semi-conducteurs magnétiques	2
I :Structure atomique, électronique et magnétique de Mn_5Ge_3	5
1.1 Structure cristallines de Mn_5Ge_3	5
1.2 Couche mince de Mn_5Ge_3 sur Ge(111)	7
1.3 Structure électronique de Mn_5Ge_3	8
1.4 Magnétisme de Mn_5Ge_3	12
II: Techniques expérimentales.....	15
2.1 Configuration expérimentale	15
2.2 Diffraction d'électrons lents	16
2.3 Spectroscopie Auger.....	18
2.4 La photoémission.....	19
2.4.1 Introduction historique.....	19
2.4.2 Principe	19
2.4.3 Le libre parcours moyen du photoélectron	20
2.4.4 Approche à une étape.....	21
2.4.5 Modèle à trois étapes	22
2.4.6 Influence de la surface	24
2.4.7 Détermination de k_{\perp}	25
2.4.8 Approche à N électrons.....	26
2.5 Photoémission résolue en spin.....	27
2.5.1 Principe de fonctionnement d'un détecteur de Mott.....	28
2.5.2 Méthode pratique de détermination de la polarisation	29
2.6 Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	31
2.6.1 Principe	31
2.6.2 Formalisme de l'EXAFS.....	32
2.6.3 Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X	33
2.6.4 Effet d'atténuation du signal magnétique	34
III: Calculs de bande et simulations de la photoémission.....	37
3.1 Calcul de structure électronique	37
3.1.1 Approche générale	37
3.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	37
3.1.2.2 L'approximation de la densité locale	37
3.1.2.3 L'approximation du gradient généralisé	38
3.1.2.4 Energie d'échange-corrélation	38
3.1.2.5 L'approche des pseudo-potentiels	39
3.2 Structure électronique de Mn_5Ge_3	39
3.3 Simulation des spectres de photoémission	41
IV: Elaboration et caractérisation des échantillons	43
4.1 Solid Phase Epitaxy.....	43
4.2 Elaboration des films de Mn_5Ge_3	43
4.2.1 Préparation du substrat.....	43
4.2.2 Dépôt.....	43
4.3 Microscopie électronique en transmission	44
4.4 Spectroscopie des niveaux de cœur du germanium.....	45
4.4.1 Déplacement chimique des niveaux de cœur	45
4.4.2 Photoémission des niveaux internes Ge 3d.....	46
4.5 Spectroscopie de photoélectron des niveaux de cœur Mn 3s	46

4.6 Spectroscopie d'absorption	49
4.6.1 EXAFS	49
4.6.1.1 Rappel de la structure de Mn_5Ge_3	49
4.6.1.2 Utilisation de la polarisation de la lumière	50
4.6.1.3 Soustraction du signal et transformée de Fourier	50
4.6.1.4 Simulation, ajustement et discussion	51
4.6.2 Caractérisation magnétique du Mn_5Ge_3	54
4.6.2.1 XMCD	54
4.6.2.2 Cycle d'hystérésis et aimantation à saturation	54
4.6.2.3 Effet de la température	55
V: Analyse des résultats d'ARPES	57
5.1 Discussion qualitative des spectres	57
-Résonances	57
-Pics du second ordre	59
-Comparaison avec la littérature.....	59
-Première comparaison avec la théorie	60
5.2 Emission normale : détermination du potentiel interne.....	62
5.3 Comparaison avec des spectres simulés	63
-Point de haute symétrie Γ et A.....	63
-Ligne de haute symétrie ΓM et AL.....	63
-ARPES dans le plan ΓAHK	64
-Surface iso-énergie.....	67
-Conclusion	69
VI: Photoémission angulaire résolue en spin	71
6.1 Détails expérimentaux	71
6.2 Emission normale	72
6.3 Emission hors normale	79
Conclusion.....	83

Introduction et motivation

1. Electronique de spin : électronique et magnétisme

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation des semi-conducteurs et repose essentiellement sur une propriété de l'électron, sa charge. Dans les dispositifs électroniques classiques, la charge des électrons est utilisée pour capter, transmettre et exploiter les informations. Mais au-delà de sa charge, chaque électron possède un moment magnétique, le spin. Cette caractéristique qui était totalement ignorée dans la microélectronique classique donne lieu à des phénomènes physiques qui offrent des perspectives intéressantes dans la réalisation d'une nouvelle classe de composants beaucoup plus performants, que cela soit au niveau de la fonction, de la rapidité et de la consommation d'énergie. C'est en ce sens que la « spintronique » suscite un grand intérêt dans la communauté scientifique, comme évolution de l'électronique traditionnelle.

Ces innovations reposent sur la capacité de mesurer et de contrôler la dynamique des spins individuels dans un dispositif électronique. Les origines de la spintronique remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [Gruenberg86] et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud – Orsay, et celle de Peter Gruenberg du centre de recherche de Juelich en Allemagne [Baibich88, Binash89]). Neuf ans plus tard, IBM commercialise le premier disque dur utilisant cette technologie permettant un formidable bond en avant en termes de capacité de stockage (multipliée par un facteur 1000 en trois ans).

L'application industrielle la plus utilisée de la spintronique est ce qu'on appelle une vanne de spin. Ce dispositif utilise les propriétés de la magnétorésistance géante d'un empilement de certains matériaux, et constitue un bon exemple de l'utilisation du spin des électrons. Cependant d'autres applications ont vu le jour et sont en voie de commercialisation. Par exemple les composants tels que des mémoires MRAM (pour Magnetic Random Access Memory) permettent de stocker de l'information de manière non volatile grâce au même type d'empilement, mais en remplaçant la couche non magnétique par une couche d'isolant. On obtient alors une jonction tunnel magnétique dont l'état permet de stocker un bit d'information.

L'intégration de la spintronique à la technologie des semi-conducteurs suscite depuis ces dernières années une vive activité de recherche. Cela a ouvert un champ de possibilités bien plus vaste, comme par exemple la réalisation de transistors à spin tels que la SpinLED (Spin Light Emitting Diode). Il y a bien d'autres applications imaginables lorsqu'on associe la spintronique à la technologie des semi-conducteurs, par exemple la proposition théorique du composant SpinFET (Spin Field Effect Transistor) par Datta et Das [Datta90].

La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains problèmes physiques importants. Il faut donc établir quels sont les composés les plus prometteurs pour la réalisation de dispositifs spintroniques.

2. Les semi-conducteurs magnétiques

Un semi-conducteur magnétique idéal serait un matériau qui aurait une température de Curie T_c élevée, une polarisation de spin de 100% et pourrait être directement épitaxiable sur le silicium.

Deux approches différentes peuvent permettre l'élaboration de ce genre de matériaux.

La première consiste à utiliser des alliages qui ont ce genre de propriété, comme par exemple les chalcogénures de chrome (CdCr_2Se_4 , CuCr_2S_4) ou d'euporium (EuS , EuSe) et certaines manganites, qui comportent un nombre important d'atomes magnétiques, ce qui fait d'eux des semi-conducteurs magnétiques « concentrés ». Cette catégorie de matériaux est intéressante car elle est constituée de composés stables. Cependant, ils sont difficilement intégrables à la filière des semi-conducteurs actuels dominée par le silicium.

La deuxième voie est orientée vers l'utilisation des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), c'est-à-dire un semi-conducteur dans lequel on a substitué une fraction des atomes originaux par des atomes magnétiques. Cette opération conduit à la formation d'un nouveau matériau combinant des propriétés à la fois semi-conductrices et magnétiques. Un matériau DMS susceptible de donner lieu à des applications doit être ferromagnétique à température ambiante.

Les premiers travaux sur les DMS ont porté sur les composés de type II-VI à base de Mn tels ZnMnS , ZnMnSe , ZnMnTe , ...). Dans ces composés, les métaux de transition présentent une propriété de bonne solubilité dans la matrice semi-conductrice. En effet, des valeurs de solubilité de 80% [Hwang94] ont été prédites pour la dissolution de Mn dans la matrice de ZnTe et CdTe . Cependant, ces composés présentent des couplages antiferromagnétiques.

La recherche s'est ensuite orientée vers d'autres classes de DMS de type III-V comme GaMnAs , InMnAs , etc., matériaux dans lesquels la solubilité de l'élément magnétique est plus faible. Ces composés présentent une température de Curie pouvant atteindre 150 K [Ku03], donc bien inférieure à la température ambiante. Des prédictions théoriques [Dietl01], basées sur le modèle de Zener, ont permis d'orienter la recherche vers certains composés (Fig. I-1).

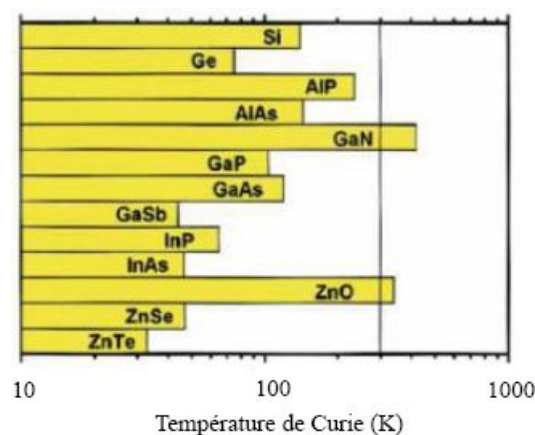


Fig. I-1 : prédiction théorique des températures de Curie pour certains composés DMS contenant 5% de Mn [Dietl01] et valeurs maximales mesurées des températures de Curie.

L'objectif final de l'étude de ces matériaux est la possibilité de les intégrer dans les dispositifs basés sur le silicium. Les DMS du groupe IV devraient être plus avantageux que ceux des groupes II-VI et III-V, car ils sont compatibles avec la technologie actuelle de la microélectronique; en outre, ils donnent des durées de vie de polarisation plus intéressantes, notamment à cause du faible couplage spin-orbite (surtout dans le cas du silicium) et de la présence de symétrie d'inversion.

Cependant, un problème rencontré dans tous les DMS est la faible solubilité de l'élément magnétique dans la matrice semi-conductrice. Cette faible solubilité entraîne une basse température de Curie, ce qui freine leur utilisation en spintronique.

A la suite des travaux de Dietl et al. [Dietl01] montrant que la température de Curie est directement proportionnelle à la concentration de l'« impureté » magnétique dans le semi-conducteur, beaucoup de groupes ont travaillé en augmentant la concentration de l'élément magnétique dans le but d'augmenter la température de Curie. Mais malheureusement, au-delà d'une certaine limite, des précipités apparaissent.

De nombreuses expériences ont été réalisées sur le silicium et sur le germanium. Elles ont montré que le germanium donne les meilleurs résultats, et cela pour plusieurs raisons : tout d'abord beaucoup de composés Si-Mn ont un caractère antiferromagnétique ou non ferromagnétique (Mn_5Si_3 , Mn_5Si_2 [Surgers08, Castelliz53]), alors que leurs homologues Ge-Mn sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques (Mn_5Ge_3 , Mn_5Ge_2 [Zwicker49]); en outre, des études théoriques sur la structure de bande induite par le dopage au Mn dans le germanium et le silicium et dans les alliages $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ réalisées par Stroppa et al. [Stroppa03] et par Picozzi et al. [Picozzi04] montrent qu'un environnement riche en germanium autour des atomes de Mn peut entraîner un comportement de demi-métallicité, ce qui n'est pas le cas avec un environnement riche en silicium. Ainsi, les résultats de ces études théoriques confèrent au germanium la possibilité d'être un excellent candidat pour des applications en spintronique.

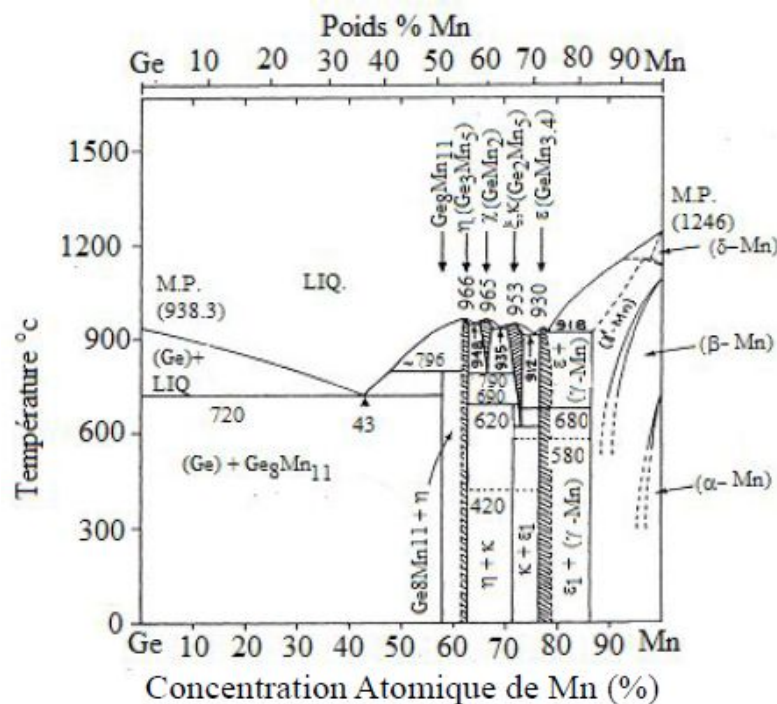


Fig. I-2 : diagramme de phase Mn-Ge [Massalski90]

Park et al. en 2002 [Park02] ont observé une augmentation de la température de Curie de façon presque linéaire avec la concentration en manganèse dans des films Mn-Ge, préparés par épitaxie par jet moléculaire. L'analyse de leurs films a prouvé qu'il s'agissait bien de DMS; mais l'existence d'inhomogénéités chimiques ainsi celle de petits précipités était observée. Ces précipités constituent un problème récurrent dans l'élaboration de ce système.

Lorsque le manganèse est dissout dans une matrice de germanium, plusieurs variétés de précipités se forment, comme le montre le diagramme de phase Mn-Ge (Fig. I-2). C'est ce qui est en effet observé dans de nombreuses expériences [Park01, Cho02, Biegger07, Wang08]. Majoritairement, c'est la phase Mn_5Ge_3 qui est observée [Morresi06, De Padova07b, De Padova08, Bihler06, Ahlers06, Jaeger06].

Depuis quelques années, des études sur les propriétés physiques des DMS sont réalisées au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Surfaces de l'Université de Cergy-Pontoise [De Padova06a, De Padova 06b, De Padova07a, De Padova 07b, De Padova 08]. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés électroniques et magnétiques de ces DMS ($\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$) dépendent fortement des conditions de préparation. Le travail de cette thèse, qui se concentre sur les couches de Mn_5Ge_3 sur la surface Ge(111), s'inscrit dans la continuité de ces études.

Dans ce travail, nous avons mené une étude expérimentale de la structure électronique du composé ferromagnétique Mn_5Ge_3 par spectroscopie de photoélectrons. Les études ont été menées aussi bien par spectroscopie de photoélectrons résolue en angle que par spectroscopie de photoélectron résolue en spin. Cette approche permet en effet de tester avec une grande acuité les calculs les plus modernes de structure électroniques qui nous renseignent sur les propriétés électroniques et magnétiques attendues pour ce matériau d'intérêt pour la spintronique. Après avoir présenté (Chapitre I) un résumé de l'état actuel de nos connaissances sur Mn_5Ge_3 , les techniques expérimentales de préparation de films minces de Mn_5Ge_3 épitaxiés sur Ge(111) et de leur caractérisation seront décrites brièvement (Chapitre II); dans ce Chapitre nous décrirons aussi les principes généraux de la photoémission résolue en angle et en spin. La simulation de la photoémission à partir d'un calcul de structure électronique faisant appel à la théorie de la fonctionnelle densité¹ sera présentée au Chapitre III. Dans le Chapitre IV, nous traiterons des techniques d'élaboration et des méthodes de caractérisation de nos échantillons. Les résultats de photoémission angulaire et de photoémission résolue en spin seront présentés et discutés dans les Chapitres V et VI respectivement. Nous tirerons enfin les conclusions de ces études.

¹ Je remercie le groupe du Dr Sylvia Picozzi, Università degli Studi dell'Aquila, Italie, et en particulier le Dr Alessandro Stroppa, qui ont bien voulu me communiquer les résultats de leurs calculs de bandes les plus récents sur Mn_5Ge_3 .

Chapitre I : Structure atomique, électronique et magnétique de Mn_5Ge_3

1.1 Structure cristalline de Mn_5Ge_3

Zwicker et al. [Zwicker49] ont suggéré que la structure de l'alliage Mn_5Ge_3 est semblable au type B8. Castelliz [Castelliz53] a défini la structure de cette phase comme une modification de la superstructure de type B8, c'est-à-dire D_{8h} (groupe d'espace $D_{6h}^3 - P6_3/mcm$).

Les paramètres de maille de la cellule élémentaire de Mn_5Ge_3 à température ambiante sont: $a = 7,184 \text{ \AA}$ et $c = 5,053 \text{ \AA}$ [Forsyth90].

La maille élémentaire de Mn_5Ge_3 comprend 16 atomes : 10 atomes de manganèse, classés en deux types, Mn_1 et Mn_2 , et six atomes de germanium. La Fig. I-1 montre leur coordination.

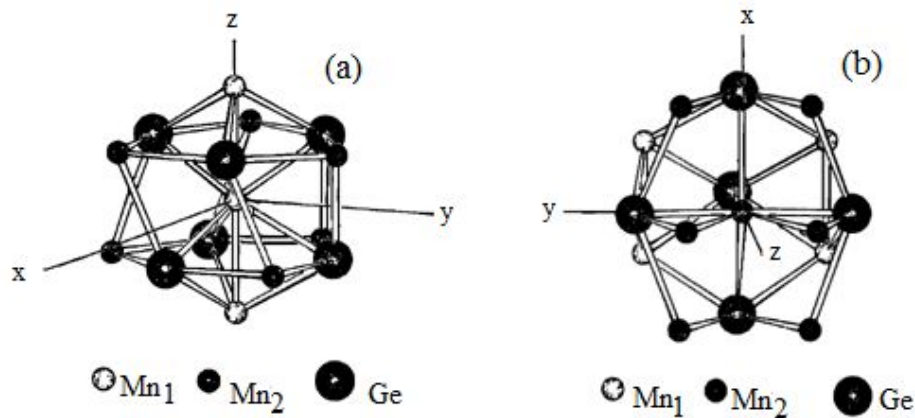


Fig. I-1 : coordination de Mn_1 et Mn_2 vue sous un angle de 5° par rapport à la direction $[110]$ [Forsyth90]

Les voisins de Mn_1 sont:

- deux autres atomes de Mn_1 à $2,52 \text{ \AA}$
- six atomes de Mn_2 à $3,06 \text{ \AA}$
- six atomes de Ge à $2,53 \text{ \AA}$

et les voisins de Mn_2 :

- deux autres atomes de Mn_2 à $2,98 \text{ \AA}$,
- quatre autres atomes de Mn_2 à $3,05 \text{ \AA}$,
- quatre atomes de Mn_1 à $3,06 \text{ \AA}$
- cinq atomes de Ge dont les positions sont les suivantes :
2 atomes à $2,48 \text{ \AA}$, un à $2,61 \text{ \AA}$ et 2 autres à $2,76 \text{ \AA}$.

Dans la maille élémentaire, les différents atomes occupent les positions cristallographiques suivantes :

Atome	Multiplicité	Position de Wyckoff	Position des atomes (en unités de la maille élémentaire)
Mn ₁	4	4(d)	$\pm(1/3, 2/3, 0) ; \pm(2/3, 1/3, 1/2)$
Mn ₂	6	6(g)	$\pm(x, 0, 1/4) ; \pm(0, x, 1/4) ; \pm(x, -x, 1/4) ; x = 0,239$
Ge	6	6(g)	$\pm(x, 0, 1/4) ; \pm(0, x, 1/4) ; \pm(x, -x, 1/4) ; x = 0,603$

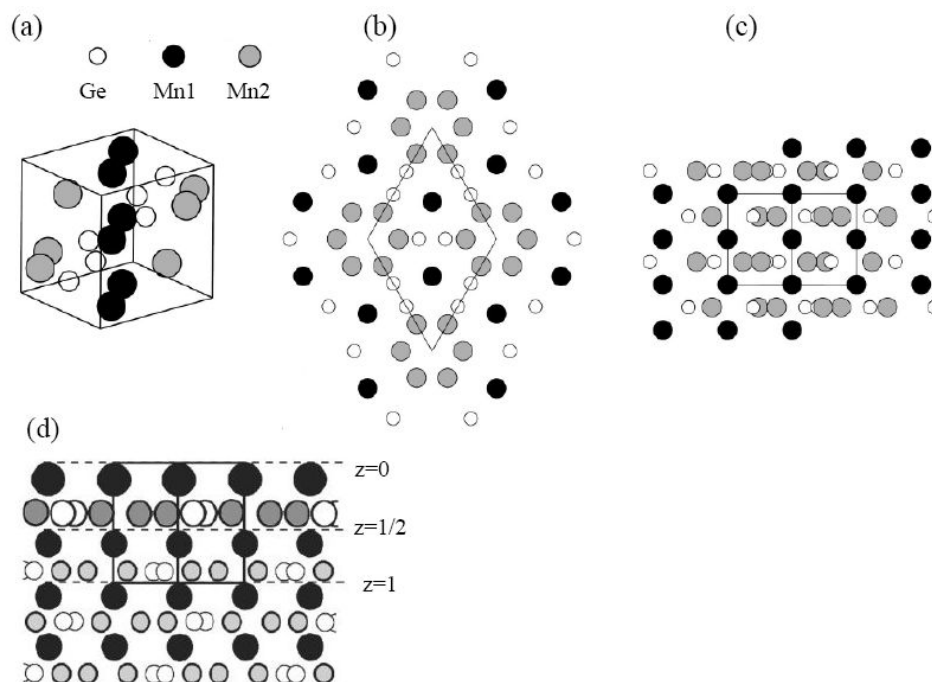


Fig. I-2 : (a) Vue en perspective, (b) vue selon l'axe [001] de Mn_5Ge_3 , (c) vue d'une maille de Mn_5Ge_3 projetée sur le plan (001) (les atomes Mn1 qui se trouvent à $z = 1/2$ sont cachés) et (d) met en évidence l'alternance du plan atomique de Mn1 qui se situe à $z = 0$ et à $z = 1/2$.

Dans la direction z de la structure, la maille élémentaire est constituée de quatre couches atomiques (Fig. I-2), mais ne présentant que deux types de plans atomiques. Le premier type se situe en $z = 0$ et $z = 1/2$ et ne contient que des atomes Mn1. Le second type se trouve en $z = 1/4$ et à $z = 3/4$ et contient des atomes de Mn2 et de germanium en quantité égale.

La conséquence de l'alternance des deux types de plan constituant le composé de Mn_5Ge_3 est la possibilité d'obtenir deux terminaisons possibles de la surface (001) du Mn_5Ge_3 : celle constituée uniquement d'atomes Mn1 ou celle formée d'un mélange d'atomes Mn2 et Ge.

Afin d'étudier ces surfaces, Kresse et al. [Kresse96] ont réalisés des calculs théoriques, pour les deux types de plan surfacique, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Zeng et al. [Zeng03, Zeng04] ont effectué des comparaisons des images de la surface de Mn_5Ge_3 (001) avec la simulation d'images de microscopie effet tunnel (STM) correspondant aux surfaces Mn1 et Mn2-Ge. Leur observation montre que la surface avec les atomes Mn1 donne un meilleur accord avec leurs résultats expérimentaux. Leurs résultats sont similaires à ceux obtenus par Kim et al. [Kim08-b].

Les Figs. I-3 et I-4 montrent respectivement les différentes possibilités de surface que nous pouvons obtenir avec Mn_5Ge_3 et l'image STM obtenue par Zeng et al. [Zeng03].

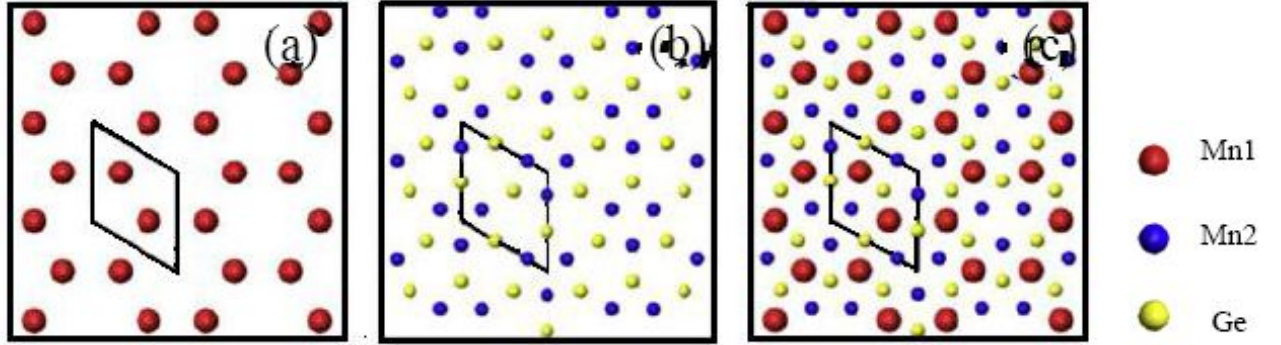


Fig. I-3 : (a) le plan contenant Mn1 discuté dans le texte, b) le plan contenant Mn2 et Ge et (c) une surface terminale de Mn1 avec une couche sous-jacente [Kim08-a]

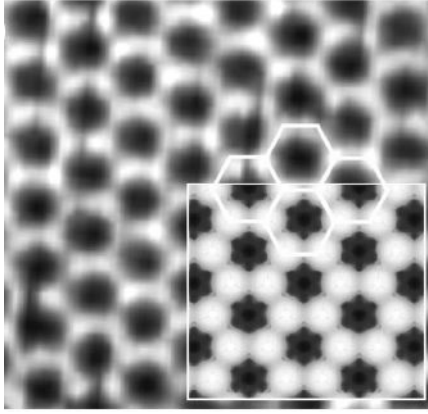


Fig. I-4 : image STM de la surface de l'échantillon de Mn_5Ge_3 ; l'image insérée correspond à la simulation de la surface terminée par Mn seulement [Zeng03]

1.2 Couche mince Mn_5Ge_3 sur Ge(111)

Le germanium possède une structure cubique à faces centrées de type diamant avec un paramètre de maille $a_{\text{Ge}} = 5,6575 \text{ \AA}$ (Fig. I-5). Le paramètre de maille (111) est :

$$a_{\text{Ge}(111)} = \frac{a_{\text{Ge}}}{\sqrt{2}} = 4 \text{ \AA}$$

En tenant compte des paramètres de maille de Mn_5Ge_3 , celui-ci peut être épitaxié sur Ge(111) avec ses axes cristallographiques tournés de 30° . Dans ce cas, le paramètre de maille a de Mn_5Ge_3 est comprimé de $7,18 \text{ \AA}$ à $a_{\text{Mn}_5\text{Ge}_3} = a_{\text{Ge}} \times \sqrt{3} = 6,93 \text{ \AA}$, soit une compression de 3,5 %.

Les études effectuées par Olive-Mendez et al. [Olive-Mendez08] sur la croissance épitaxiale et la structure des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ en combinant la diffraction des électrons rapides (RHEED), la spectroscopie des électrons Auger (AES), la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) et la diffraction des rayons X (XRD) confirment la relation épitaxiale $\text{Mn}_5\text{Ge}_3(001)//\text{Ge}(111)$.

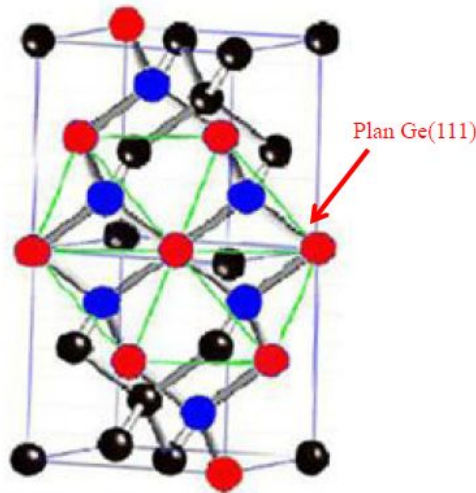


Fig. I-5 : structure cristallographique du germanium, en rouge on trouve les atomes du plan (111).

1.3 Structure électronique de Mn_5Ge_3

Dans la littérature, peu d'études théoriques ont été menées sur les propriétés électroniques du Mn_5Ge_3 . Le groupe de Picozzi a effectué des calculs de structure de bandes détaillés en utilisant la DFT [Picozzi04]. Ces calculs ont permis une meilleure compréhension de la structure électronique et des interactions magnétiques de ce système.

La Fig. I-6 montre le résultat obtenu de la structure de bandes des électrons de spin majoritaire et minoritaire.

La Fig. I-7 représente la densité d'états projetée sur les trois types d'atome qui composent une maille de Mn_5Ge_3 , ainsi que la densité d'états totale. On note une différence claire entre la densité des états de Mn1 et Mn2 particulièrement pour les états occupés de spin majoritaire. D'après l'analyse des pics des différents atomes qui sont situés aux mêmes énergies, Picozzi et al. ont déterminé un certain nombre de correspondances :

- les caractéristiques de Mn1 à -0,7 eV et entre -2 et -3 eV sont dues aux interactions Mn1-Mn1
- les structures entre -1 et -2 eV sont attribuées aux interactions Mn1- Mn2
- les caractéristiques du Mn2 situés entre -3,5 et -2,5eV sont dues aux interactions Mn2 - Mn2.

Pour les énergies de liaison élevées ($< -3,5$ eV), c'est l'hybridation des atomes de Mn et des atomes de Ge qui prédomine. De la même manière, les états minoritaires à haute énergie de liaison ($< -1,3$ eV) présentent des caractéristiques communes à Mn1, Mn2 et Ge alors que les structures entre -1 et -0,5 eV résultent de l'hybridation Mn1-Mn2. Pour les états inoccupés, c'est la contribution des spins minoritaires qui prédomine. La différence entre Mn1 et Mn2 est faible pour ces états.

Dans notre groupe de recherche, d'importantes études ont déjà été faites sur le DMS $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x$ et sur des nanocristaux Mn_5Ge_3 dans la matrice du DMS $\text{Mn}_{0,06}\text{Ge}_{0,94}$.

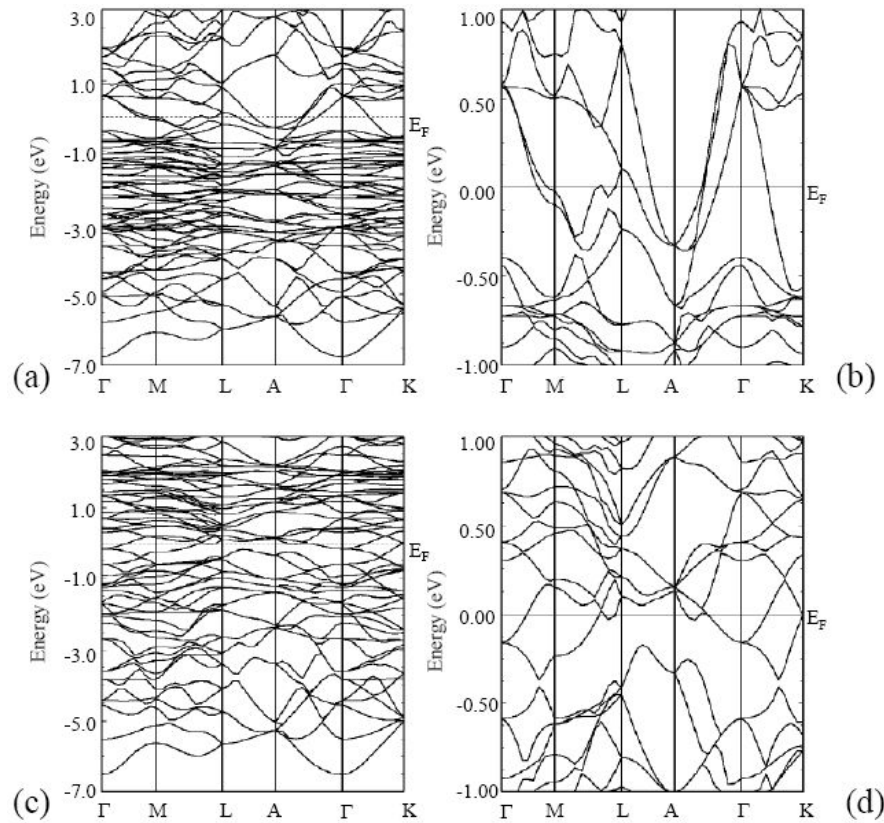


Fig. I-6 : structure de bandes des électrons de spin majoritaire (a) et minoritaire (c).
(b) et (d) représentent respectivement leur zoom au voisinage du niveau de Fermi [Picozzi04].

Ces études ont prouvé que, même dans les conditions de l'ultravide en dessous de 5×10^{-10} mbar, Mn réagit avec l'oxygène, comme le confirment les pics de photoémission O 1s. L'oxydation s'est produite pendant un temps assez court lors de l'acquisition des spectres (2-3 heures). Le profil du spectre d'absorption X (XAS) au seuil Mn 2p de cet échantillon (Fig. I-8) montre une structure de multiplets, typique de la configuration Mn 3d⁵ de MnO. Il a fallu protéger par deux monocouches de Ge, pour éviter l'oxydation et obtenir un spectre d'absorption avec des multiplets considérablement réduits [De Padova08].

Du côté photoémission, peu de résultats existent. Sangaletti et al. [Sangaletti07] ont comparé les spectres de photoémission de la bande de valence d'une surface propre de Ge(111), à ceux d'une surface de Ge sur laquelle ils ont déposé du Mn sans effectuer un recuit et d'une surface de Mn/Ge(111) recuite à 300 K (Fig. I-9). En comparant le spectre de Mn/Ge (après évaporation de Mn sans recuit) et celui du substrat reconstruit Ge(111) c(2x8), ils notent l'apparition de deux nouvelles structures au voisinage du niveau de Fermi (pic A) et à 2,5 eV en dessous du niveau de Fermi (pic B). Ces structures sont caractéristiques de la densité d'états Mn 3d. En effet, ce spectre ressemble au spectre de photoémission des cristaux et des films épais de Mn [Sugawara82]. Après le recuit, le spectre de la bande de valence montre une nouvelle structure à 4,5 eV (pic C). Ils en concluent que ce pic est caractéristique de la réaction entre Mn et Ge, en accord avec les analyses de STM présentées par Zeng et al. [Zeng04].

Des mesures de photoémission résonante (REPES) aux énergies de l'absorption 2p de Mn ont été réalisées par Sangaletti et al. [Sangaletti05]. Ces études ont renseigné sur la contribution des atomes de Mn à la densité d'états de la bande de valence. Cette contribution est obtenue

en faisant la différence du spectre de photoémission obtenu à la résonance et celui obtenu hors résonance. Le spectre résultant présente un seuil au niveau de Fermi indiquant le caractère métallique de l'échantillon, et il s'étend jusqu'à une énergie de liaison de 11 eV en dessous du niveau de Fermi. D'après les auteurs cette grande étendue des électrons 3d de Mn est due aux effets à plusieurs électrons dans l'état final.

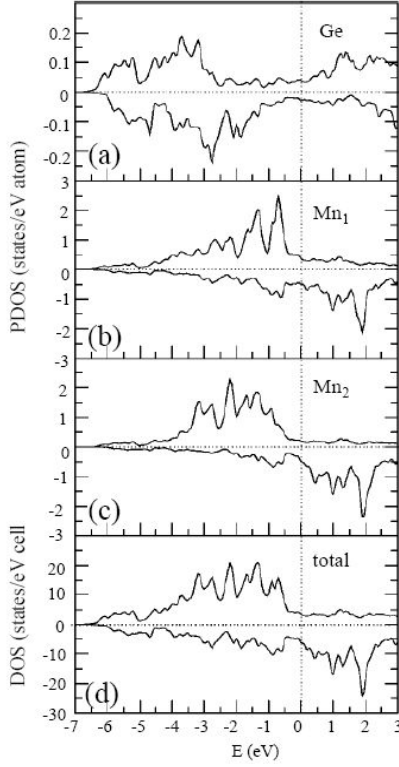


Fig. I-7 : densité d'états projetée sur les trois types d'atome composant le Mn_5Ge_3 (a) – (c), et densité d'états totale (d) [Picozzi04].

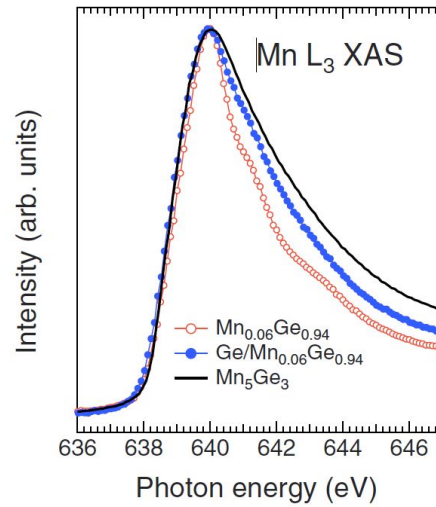


Fig. I-8 : comparaison des spectres XAS Mn 2p d'une couche de $\text{Mn}_{0,06}\text{Ge}_{0,94}$ d'une épaisseur de 6 nm sans couche de protection (rouge), d'une même couche protégée par du Ge (bleu) et d'un film de Mn_5Ge_3 (noir)

Dedkov et al. [Dedkov09] ont effectué une étude de la structure électronique de Mn_5Ge_3 par XAS, la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la photoémission résolue en spin (SRPES) à $h\nu = 21$ eV. La Fig. I-10 montre les spectres de la bande de valence obtenus par ces auteurs.

Récemment, la structure électronique de la surface d'un échantillon de Mn_5Ge_3 a été étudiée le long des lignes de symétrie $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$ et $\bar{\Gamma}-\bar{K}-\bar{M}$ de la zone de Brillouin (ZB) en utilisant la photoémission résolue en angle (ARPES). L'énergie de photon utilisée était $h\nu = 21,2$ eV avec un angle d'incidence de 45° [Hirvonen2011]. Les spectres ARPES obtenus montrent que Mn_5Ge_3 présente un caractère métallique. Six structures notées S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 et S_6 ont été observées pour les deux lignes de symétrie sondées de la ZB. Toutes ces structures ont été attribuées à des états de surface.

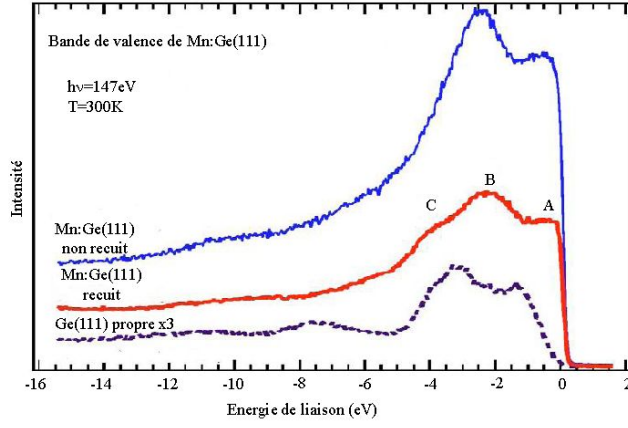


Fig. I-9 : spectre de photoémission en émission normale du système Mn/Ge [Sangaletti07]

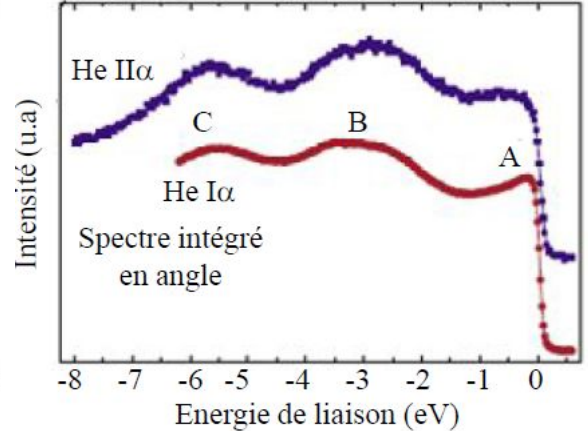


Fig. I-10 : spectre de photoémission de Mn_5Ge_3 avec ouverture angulaire de détection de 12° à $h\nu = 21\text{eV}$ et 40eV , [Dedkov09].

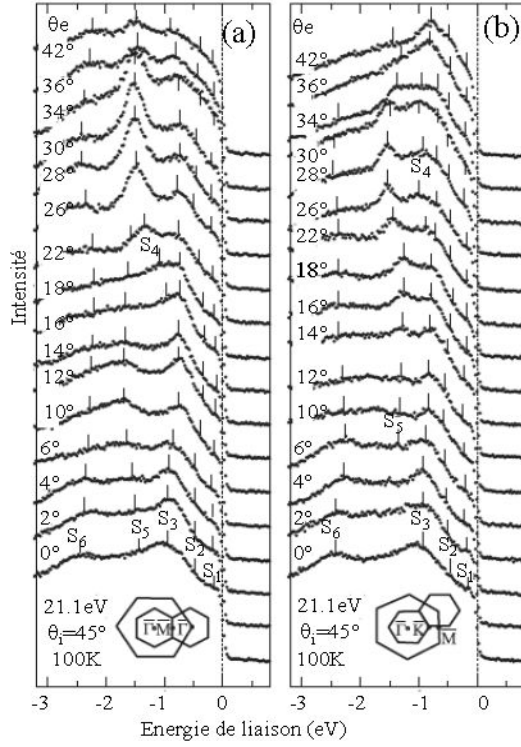


Fig. I-11 : spectres de photoélectrons de Mn_5Ge_3 réalisés à 21eV en (a) le long de la ligne de symétrie $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$ et (b) le long de la direction $\bar{\Gamma}-\bar{K}-\bar{M}$ [Hirvonen2011]

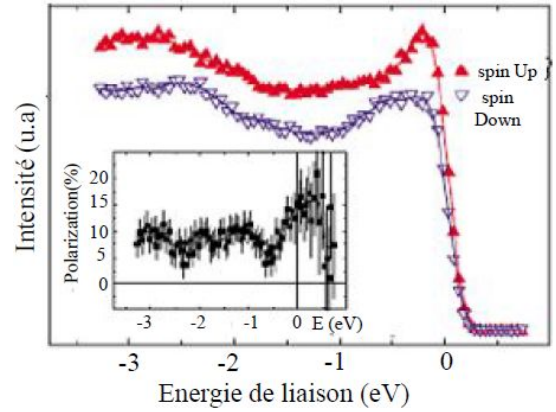


Fig I-12 : spectres de photoélectrons de Mn_5Ge_3 résolus en spin et la polarisation correspondante [Dedkov09].

1.4 Magnétisme de Mn_5Ge_3

Bien que les orientations et les valeurs des moments magnétiques des atomes dans des positions définies n'étaient pas connues, quelques suggestions étaient faites concernant la structure magnétique de Mn_5Ge_3 . Entre 400 K à plus de 1000 K, Fontaine et Pauthenet [Fontaine62] ont obtenu une courbe représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température qui est caractéristique d'une substance paramagnétique ayant un seul type de moment magnétique.

De la non-linéarité de cette fonction au voisinage du point de Curie, ils déduisent que deux types de moments peuvent exister, ce qui est également soutenu par l'existence de deux sous-réseaux cristallins. Ils pensent que le résultat obtenu peut être expliqué par l'alignement parallèle ainsi que l'alignement antiparallèle des moments. Un moment ferromagnétique moyen de $1,85 \mu_B$ par atome de manganèse était déduit de l'aimantation à saturation à 0 K. Leurs mesures ont donné un point de Curie de 293 K. Kanematsu [Kanematsu62] a montré que Mn_5Ge_3 présente un ferromagnétisme fort avec un point de Curie à 304 K et un moment ferromagnétique par atome de manganèse de $2,49 \mu_B$ (le moment calculé à 0 K étant $2,4 \mu_B$). De la forme de la courbe représentant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température Kanematsu concluait que les spins de manganèse dans les deux sous-réseaux peuvent être parallèles. Castelliz [Castelliz55] trouvait pour ce moment la valeur de $2,5 \mu_B$ et pour la température de Curie 320 K, alors que les valeurs mesurées par Ciszewski [Ciszewski63] sont $2,35 \mu_B$ et 300 K respectivement.

Le moment ferromagnétique moyen de saturation correspond à $2,6 \mu_B$ /atome de Mn. Les moments magnétiques individuels des atomes Mn1 et Mn2 ont été déterminés par diffraction de neutrons [Forsyth 90] et sont respectivement de $1,96 \mu_B$ et $3,23 \mu_B$.

La valeur faible du moment magnétique porté par le Mn1 est attribuée aux interactions directes Mn1-Mn1 qui apparaissent à courte distance [Picozzi04, Stroppa06]. En outre, il a été montré par l'expérience et la théorie que tous les moments des atomes de Mn sont orientés le long de l'axe cristallographique c [Forsyth90, Picozzi04].

Pour une couche mince de Mn_5Ge_3 déposée sur Ge(111) et sur GaAs(111) Panguluri et al. ont trouvé une polarisation de spin de $(42 \pm 5) \%$ avec des mesures de Point-Contact Andreev Reflection (PCAR) et $(35 \pm 5) \%$ par des calculs DFT [Panguluri05].

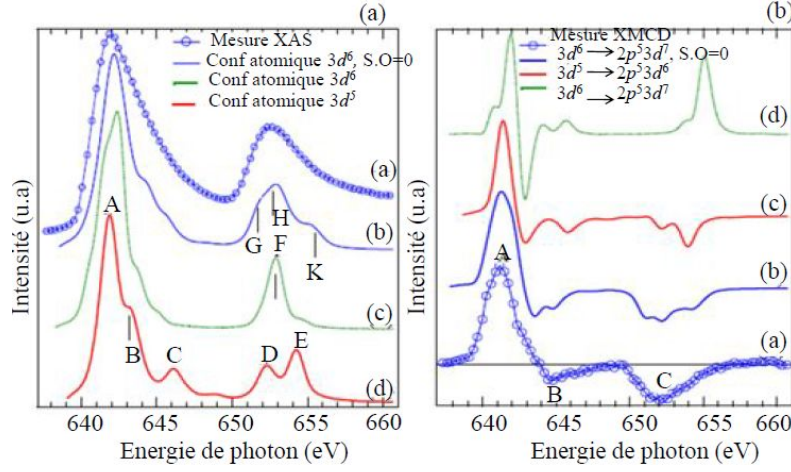
Une polarisation de $(15 \pm 5) \%$ a été mesurée au niveau de Fermi avec une ouverture angulaire de détection de 12° , par Dedkov et al. en SRPES. La Fig. I-12 montre les spectres de la bande de valence obtenus par Dedkov et al.

Des résultats expérimentaux et théoriques récents indiquent que Mn_5Ge_3 possède un comportement ferromagnétique et métallique avec des spins non-colinéaires [Zeng03, Stroppa 06].

Il est important à ce stade de rappeler que pour le composé Mn_5Si_3 massif, une transition magnétique d'un état de spin antiferromagnétique non-colinéaire à basse température à un état de spin colinéaire à haute température apparaît à une température de 66 K [Forsyth92]. Cette transition est accompagnée d'un désordre partiel des moments magnétiques portés par Mn₁ et Mn₂. Un scénario identique permettrait d'expliquer le comportement non-colinéaire des spins portés par le Mn₁ et Mn₂ dans le composé de Mn_5Ge_3 .

Pour sonder l'ordre magnétique des films de Mn_5Ge_3 , des mesures d'absorption et de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD) ont été réalisées par beaucoup d'auteurs. Ainsi on peut citer : Sangaletti et al. [Sangaletti07] qui ont effectué des mesures

d'absorption au seuil Mn $L_{2,3}$ d'un film de $Mn_5Ge_3/Ge(111)$. Leurs mesures montrent du dichroïsme dans l'absorption et dans la photoémission de la bande de valence en dessous de la température de Curie indiquant la présence d'états polarisés en spin dans la zone proche du niveau de Fermi.



La Fig. I-13 : spectre mesuré et spectre calculé pour différentes configurations atomiques, (a) d'absorption XAS et (b) de XMCD [Sangaletti10].

Hirai et al. [Hirai 04] ont réalisé une comparaison entre les mesures XMCD correspondant à l'absorption Mn $L_{2,3}$ d'un cristal de Mn_5Ge_3 et des calculs pour les configurations atomiques Mn $3d^5$ et $3d^6$. Leurs résultats ont montré que le spectre correspondant à la configuration atomique $3d^6$ s'accorde le mieux avec le spectre expérimental. Ils en concluent que les atomes de Mn dans les deux sites (Mn_1 et Mn_2) ont la même configuration électronique, c'est-à-dire $3d^6$. Le fait que les moments magnétiques des deux types de Mn (Mn_1 , Mn_2) sont différents est expliqué par des démultiplifications d'échange différentes pour les deux sites.

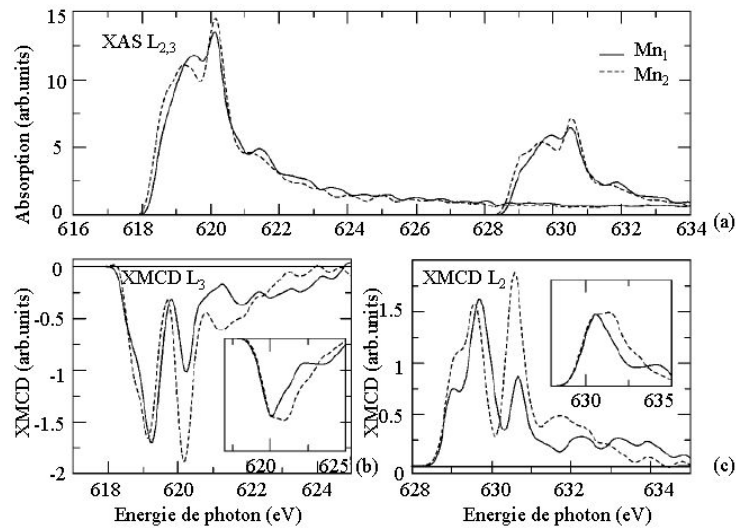


Fig. I-14 : (a) XAS au seuil de $L_{2,3}$. (b) et (c) représentant le XMCD de L_3 et L_2 calculés [Picozzi04]

Une étude récente sur Mn_5Ge_3 présente la comparaison de calculs atomiques avec des mesures des spectres de photoémission Mn $2p$, d'absorption $L_{2,3}$ et XMCD au seuil Mn $L_{2,3}$

[Sangaletti10]. Ici la configuration Mn $3d^6$ donne le meilleur accord avec les spectres mesurés comme dans l'étude de Hirai et al.. Pour tenir compte de la nature délocalisée des électrons $3d$ de Mn les auteurs ont ajouté un électron et posée à zéro l'interaction spin-orbite des orbitales $3d$ -(Fig. I-13). Dans la Fig. I-14 nous présentons les résultats pour XAS et XMCD prédits par les calculs de bandes [Picozzi04].

Mn₅Ge₃ a fait l'objet de beaucoup d'investigation sur sa structure cristallographique et sur son magnétisme. Cependant, peu d'études expérimentales sur sa structure électronique ont été publiées. C'est ce manque d'information sur la structure électronique et magnétique par photoémission résolue en angle et en spin qui a stimulé notre travail.

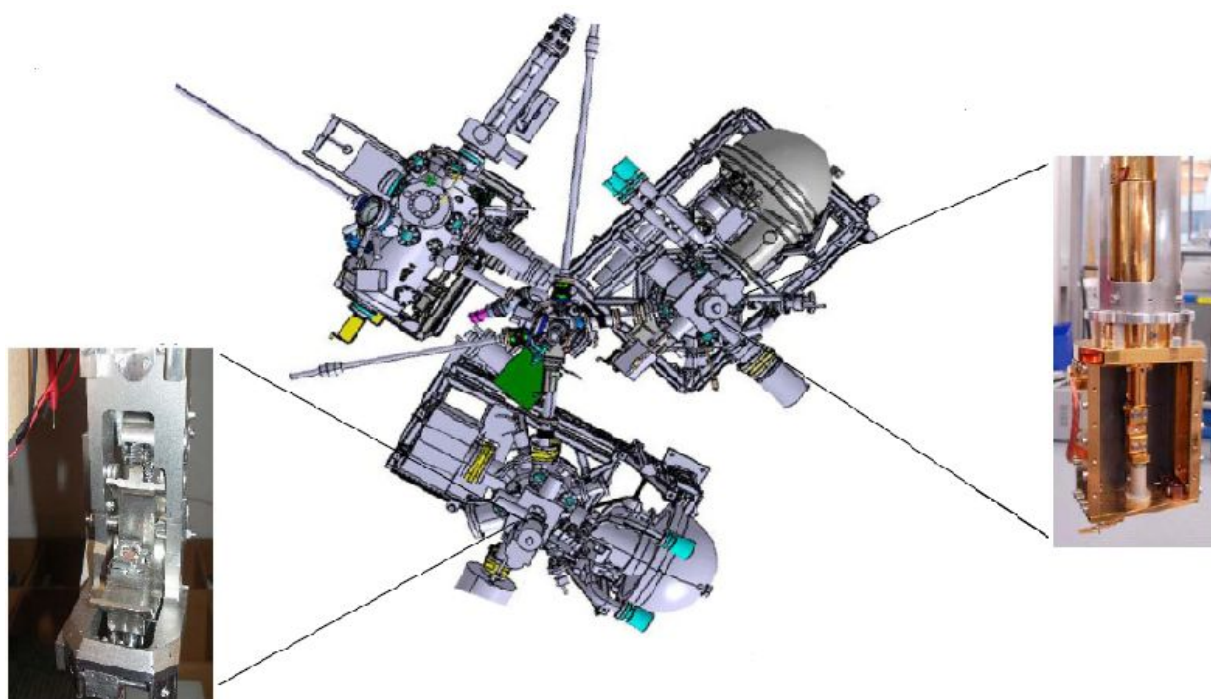
Chapitre II : Techniques expérimentales

2.1 Configuration expérimentale

Les échantillons ont été élaborés et analysés sur plusieurs lignes de lumière de centres de rayonnement synchrotron. Pour illustration, la Fig. II-1 montre la chambre expérimentale de la ligne CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL. Cet ensemble expérimental est composé de :

Chambre d'élaboration (MBE)
et de caractérisation (LEED,
AES, canon à ions, recuit
jusqu'à 1200°C)

Photoémission HR-ARPES
(Scienta R-4000, $\Delta E < 0.5 \text{ meV}$,
 $\Delta \theta < 0.15^\circ$)



Photoémission résolue en spin
(Scienta SES-2002)

Fig. II-1 : schéma de la station de travail CASSIOPEE

- la chambre de préparation et de caractérisation des échantillons,
- la chambre de photoémission haute résolution (HR-ARPES),
- la chambre de photoémission résolue en spin.

La ligne de lumière est équipée d'un monochromateur de type 3VLS (variable line spacing) avec VGD (variable groove depth). La lumière générée par un onduleur permet de couvrir la gamme d'énergie de 10 à 1000 eV. Le pouvoir résolvant typique de ce monochromateur est de l'ordre de 20 000.

Les deux chambres de photoémission sont équipées d'un analyseur hémisphérique, d'un porte-échantillons avec la possibilité de rotation en θ et en ϕ (voir Fig. II-2) et de refroidissement à l'hélium liquide.

Les chambres de photoémission de la ligne CASSIOPPEE sont équipées d'un analyseur Scienta R4000 pour l'expérience à haute résolution et R2000 pour l'expérience résolue en spin. Les meilleures résolutions énergétiques et angulaires sont respectivement $\Delta E \leq 5$ meV et $\Delta\theta < 0,5^\circ$.

L'une des caractéristiques importantes de cet analyseur est la détection bidimensionnelle. Ce détecteur comprend deux galettes à micro canaux en série avec un écran fluorescent sur lequel l'impact d'un paquet d'électrons produit une tache lumineuse. A l'aide d'une caméra CCD on enregistre l'image de cet écran.

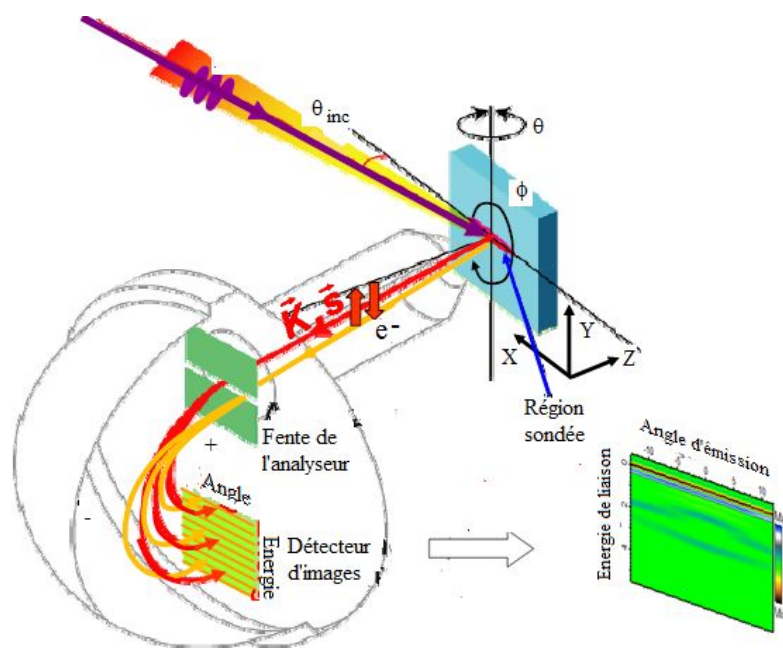


Fig. II-2 : l'analyseur hémisphérique et la géométrie expérimentale.

2.2 Diffraction d'électrons lents

Pour contrôler la structure cristallographique de la surface des échantillons nous avons utilisé la diffraction d'électrons lents (DEL).

C'est une technique qui est basée sur l'aspect ondulatoire des électrons et la forte interaction de ces derniers avec la matière. On peut analyser la surface en utilisant des électrons de faible énergie cinétique ($50 \text{ eV} < E < 200 \text{ eV}$) qui ont un libre parcours moyen de l'ordre de la distance interatomique (quelques Å) et une longueur d'onde de l'ordre du paramètre de maille.

DEL est une technique qui est sensible à l'ordre à longue distance et permet d'observer des domaines de cohérence supérieure à ≈ 100 Å sur la surface de l'échantillon.

Le diffractomètre DEL est constitué d'un canon à électrons et d'un système de quatre grilles ($G_1 - G_4$) et d'un écran hémisphérique qui permet la visualisation directe de la figure de diffraction (Fig. II-3). Pour éviter la création d'un champ électrique qui pourrait influencer la

trajectoire des électrons rétrodiffusés, les grilles G_1 , G_4 et l'échantillon sont reliés à la masse. Les deux grilles G_2 et G_3 jouent le rôle de filtre passe-haut.

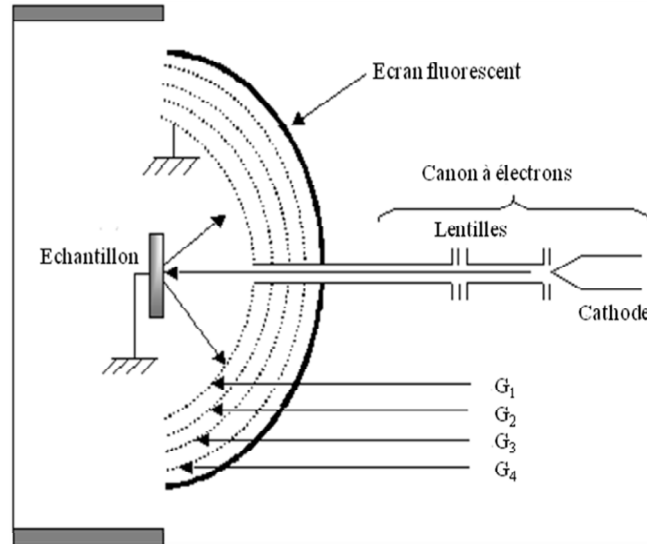


Fig. II-3 : diffractomètre d'électrons lents

La condition de diffraction est donnée par la relation :

$$\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{G} \quad (2.1)$$

où \vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde des électrons incidents et diffusés et \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Une représentation géométrique de cette expression est donnée par la construction de la sphère d'Ewald (Fig. II-4).

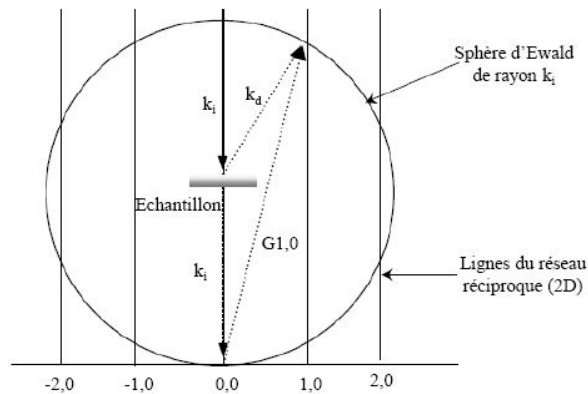


Fig. II-4 : construction de la sphère d'Ewald

Les directions d'interférence constructive sont définies par l'intersection de la sphère d'Ewald avec les tiges du réseau réciproque de la surface, qui sont perpendiculaires à la surface. Chaque faisceau diffracté est identifié par les indices p et q définissant un vecteur du réseau réciproque \vec{G} . L'observation des faisceaux diffractés sur un écran fluorescent donne directement une image du réseau réciproque de la surface, ce qui permet de déduire la structure cristalline de la surface.

2.3 Spectroscopie Auger

La composition chimique de la surface des échantillons peut être contrôlée par la spectroscopie Auger. Lorsque qu'on bombarde un matériau par un faisceau d'électrons d'énergie de quelques keV, un électron d'un niveau de cœur est éjecté. Il en résulte une réorganisation du cortège électronique de l'atome excité. L'excédent d'énergie lié au processus de désexcitation de l'atome peut être libéré lors de deux processus différents :
 radiatif, c'est-à dire l'émission d'un photon.

non radiatif, c'est-à dire l'émission d'un électron, appelé électron Auger.

Les deux processus sont caractéristiques de l'atome émetteur.

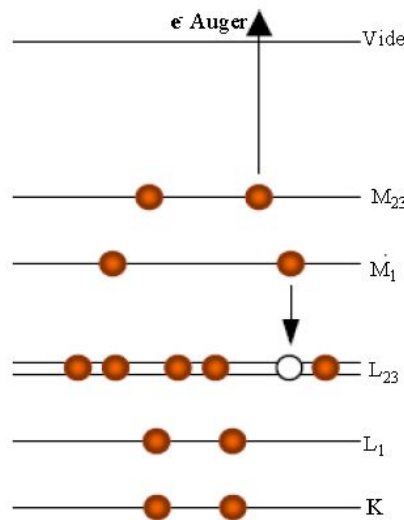


Fig. II-5 : schéma de processus de désexcitation Auger (ici $L_{2,3}$ - $M_1M_{2,3}$)

La désexcitation du trou de cœur (par exemple de la couche $L_{2,3}$) par le processus non radiatif consiste à combler le niveau interne par un électron du niveau supérieur (par exemple M_1 dans la Fig. II-5). L'énergie libérée entre $L_{2,3}$ et M_1 sert à éjecter un autre électron d'un niveau plus haut en énergie (par exemple $M_{2,3}$). L'énergie cinétique de l'électron Auger émis ne dépend pas de l'énergie des électrons primaires mais uniquement des énergies des niveaux électroniques mis en jeu dans la transition:

$$E_{Auger} \approx E_L - E_{M_1} - E_{M_{2,3}} \quad (2.2)$$

Les énergies cinétiques des électrons Auger sont relativement faibles ce qui rend cette technique bien adaptée pour l'étude des surfaces. L'identification des différents éléments chimiques peut être réalisée en comparant les énergies Auger mesurées avec celles répertoriées dans les tables [Davis76].

L'optique électronique d'un diffractomètre d'électrons lents montré sur la Fig. II-3 peut être utilisée pour la spectroscopie Auger.

2.4 La photoémission

2.4.1 Introduction historique

Les matériaux ont la propriété d'émettre des électrons lorsqu'ils sont illuminés par un rayonnement électromagnétique dont l'énergie est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans l'échantillon. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet photoélectrique. Ce phénomène a été expliqué par A. Einstein [Einstein1905] en 1905 en énonçant une relation liant l'énergie de la source excitatrice, l'énergie de liaison de l'électron et son énergie cinétique après extraction du matériau. Cette relation correspond à la conservation d'énergie :

$$h\nu = E_l + E_c + \Phi \quad (2.3)$$

$h\nu$ représente l'énergie du photon, E_l l'énergie de liaison de l'électron, E_c l'énergie cinétique du photoélectron et Φ le travail de sortie du matériau.

La connaissance du travail de sortie du matériau et de l'énergie cinétique du photoélectron conduit à la détermination de l'énergie de liaison de l'électron dans le solide. C'est ce phénomène qui est à l'origine des diverses techniques de spectroscopie de photoélectrons. Ces techniques ne sont apparues que vers les années 1970 et ont valu à Kai Siegbahn le prix Nobel de physique en 1981 pour sa contribution à l'élaboration de l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) qui regroupe différentes techniques de photoémission telle que UPS (Ultra Violet Photoelectron Spectroscopy) et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

2.4.2 Principe

Le principe de base de la photoémission consiste à envoyer un faisceau incident de photons sur un échantillon et de faire l'analyse de la distribution en énergie des photoélectrons émis. Trois grandeurs sont mesurables pour les photoélectrons :

- i) l'énergie.
- ii) l'impulsion
- iii) le spin

Dans le cadre de la photoémission résolue en angle, liée aux quantités i) et ii), on envoie un rayonnement sur un échantillon et les photoélectrons émis sont détectés en fonction de leur direction (θ, ϕ) par rapport à la surface de l'échantillon et de leur énergie cinétique (Fig. II-6).

Utilisant la conservation de la quantité de mouvement (ou, d'une façon équivalente, du vecteur d'onde \mathbf{k}), on peut accéder à la dispersion de l'énergie des électrons $E(\mathbf{k})$. La composante du vecteur d'onde parallèle à la surface est conservée dans le processus de photoémission. La composante perpendiculaire à la surface n'est pas conservée, mais il y a des approches qui permettent sa détermination, comme discuté dans les §2.5.6 et §2.5.7.

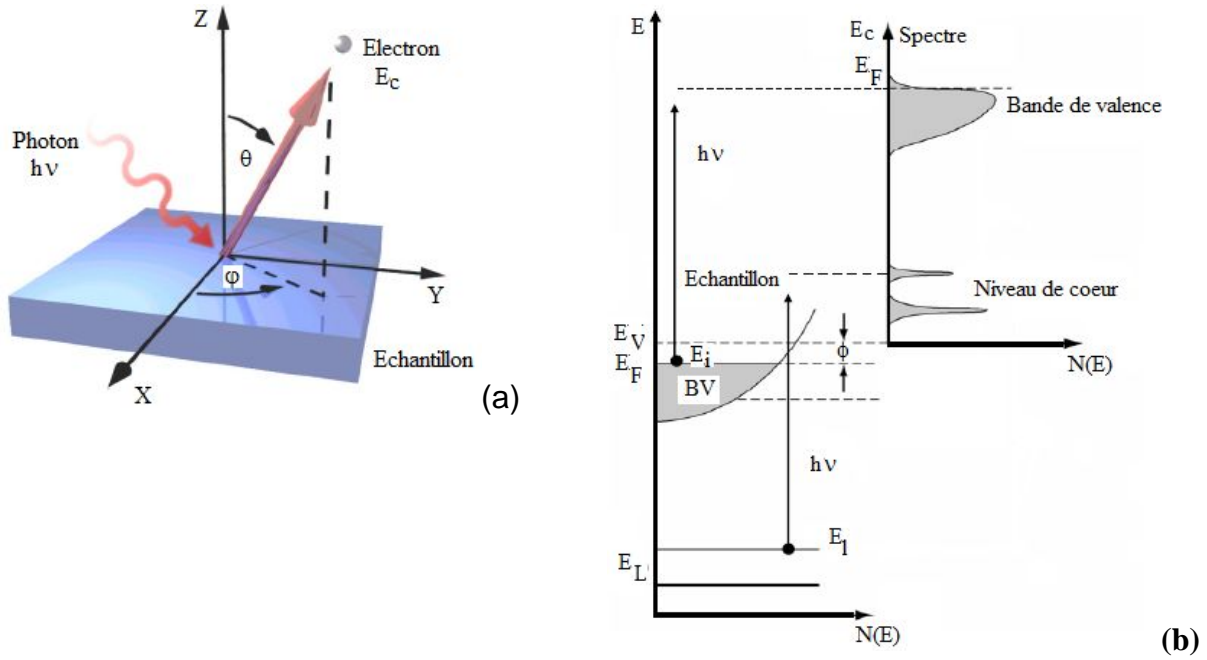


Fig. II-6 : (a) géométrie de la photoémission résolue en angle, (b) schéma de niveau d'énergie décrivant la photoémission

2.4.3 Le libre parcours moyen du photoélectron

Le signal de photoémission est atténué exponentiellement avec la distance d parcourue par les électrons pour atteindre la surface :

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (2.6)$$

où d représente l'épaisseur traversée et λ le libre parcours moyen du photoélectron. Ce mécanisme limite l'épaisseur sondée et confère à la photoémission une sensibilité de surface. Les principales interactions du photoélectron dans le milieu où il se propage sont : les plasmons, le réseau cristallin par le biais des phonons, les autres électrons du matériau, et les impuretés. Le libre parcours moyen de l'électron dépend de son énergie cinétique et est décrit par la formule empirique établie par Seah et Dench [Seah79]:

$$\lambda(nm) = 0,41(a(nm))^{3/2} \sqrt{E_c(eV)} \quad (2.7)$$

où a représente la dimension des atomes dans la région traversée.

La compilation de la dépendance de λ avec l'énergie dans différents matériaux a permis d'établir une courbe universelle, (Fig. II-8) [Spicer58, Lindau74, Powell74, Brundle74, Seah79].

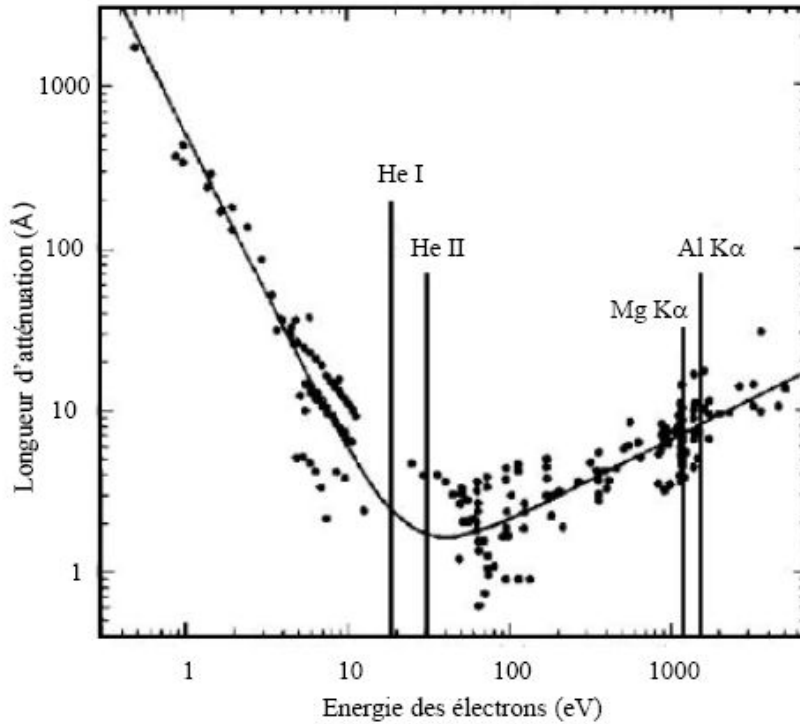


Fig. II-7 : courbe « universelle » du libre parcours moyen de photoélectrons en fonction de leur énergie.

La variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie cinétique conduit à choisir une gamme d'énergie où cette valeur est faible (la valeur du minimale autour de 5 Å se trouve dans un domaine énergétique compris entre 30 eV et 150 eV) pour l'étude des surfaces.

Les énergies caractéristiques des photons incidents utilisés en XPS (Mg Kα et Al Kα) et UPS (HeI et HeII) sont représentées sur la courbe. La sensibilité à la profondeur est de l'ordre de quelques monocouches pour l'UPS et de la dizaine de monocouches pour l'XPS.

2.4.4 Approche à une étape

Une représentation schématique du modèle à une étape est montrée sur la Fig. II-8a. Dans cette approche, l'Hamiltonien d'interaction rayonnement-matière peut être considéré comme une perturbation, et en considérant la jauge de Coulomb, il peut s'écrire sous la forme :

$$H_{\text{int}} = \sum \frac{q}{2m} (\vec{p}_i \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_i) \quad (2.8)$$

\vec{A} est le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique

\vec{p}_i est la quantité de mouvement de l'électron i

Dans la spectroscopie de photoélectrons où la longueur d'onde du rayonnement est grande par rapport à la dimension de l'atome, la dépendance spatiale du potentiel vecteur peut être négligée. Le processus de photoémission s'inscrit dans le cadre de l'approximation soudaine. Cette approximation stipule que le processus de photoémission est tellement rapide que les autres électrons du système n'ont pas le temps de se réarranger avant qu'on ne mesure l'énergie du photoélectron. Cependant cette approximation n'est plus valable lorsqu'on utilise des photons de basse énergie et par conséquent pour les photoélectrons lents.

La probabilité de transition entre les états initial ψ_i (d'énergie E_i) et final ψ_f (d'énergie E_f) s'écrit à l'aide de la règle d'or de Fermi.

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle \psi_f | H_{\text{int}} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_i + h\nu - E_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_i + h\nu - E_f) \quad (2.9)$$

Théoriquement, d'après cette expression, la connaissance de l'état initial et de l'état final conduit à la détermination du spectre de photoémission.

Dans la pratique, la modification des fonctions d'onde due à la présence de la surface, rend la description du processus de photoémission complexe dans le modèle à une étape. C'est pour cette raison que l'on utilise le plus souvent le modèle à trois étapes.

2.4.5 Modèle à trois étapes

Comme déjà décrit, dans une expérience de photoémission, on mesure le courant photoémis en fonction de l'énergie cinétique et de l'angle d'émission des électrons. Le but de cette mesure est d'obtenir des informations nous permettant d'accéder à la relation de dispersion $E(k)$ à l'intérieur du matériau étudié. Historiquement, le processus de photoémission dans les solides a d'abord été interprété à partir du modèle à trois étapes. Chaque étape, est traitée dans un modèle approximatif et de manière indépendante voir (Fig. II-8b). Ce modèle a été développé par Spicer et Berglund [Spicer58, Berglund64].

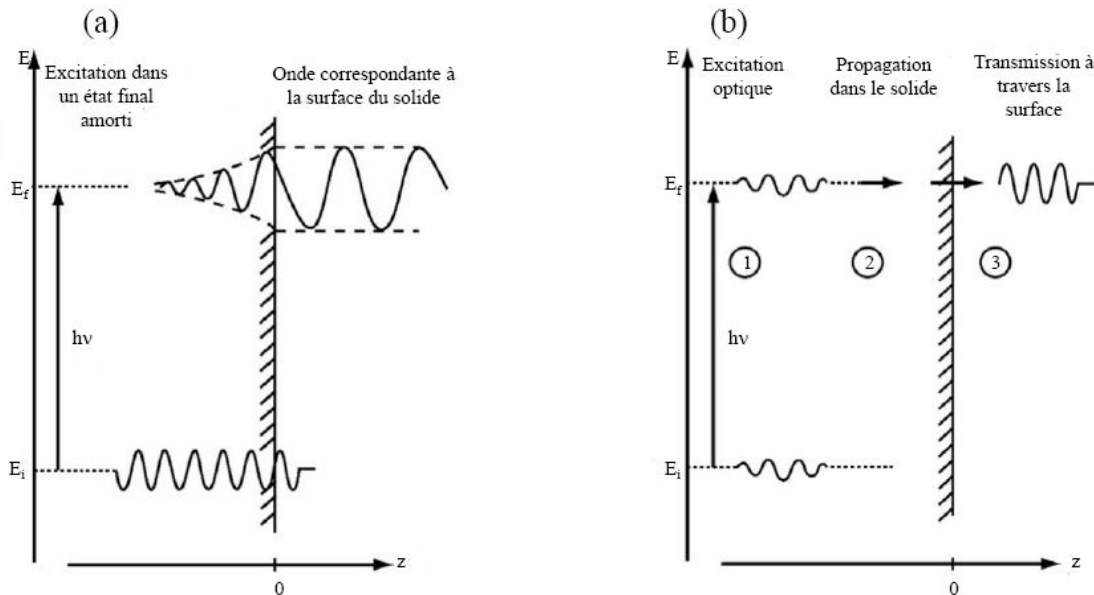


Fig. II-8 : représentation schématique du modèle :a) à une étape et b) à trois étapes.

La première étape consiste en l'excitation optique dans laquelle un électron du système absorbe un photon incident. Il passe de l'état initial d'énergie E_i qu'il occupait vers un état final d'énergie E_f dans le cristal. Pendant la transition entre ces deux états la quantité de mouvement et l'énergie sont conservées. Lorsqu'on travaille dans le domaine UV, la quantité de mouvement du photon est négligeable par rapport à celle de l'électron de telle sorte que,

dans le schéma de zone réduit, l'état final a le même vecteur d'onde que l'état initial et l'énergie est augmentée de l'énergie de photon $h\nu$.

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} \quad (2.10)$$

$$E_f = E_i + h\nu \quad (2.11)$$

Dans ces conditions, la transition électronique est appelée transition directe ou bien transition verticale. Il est important de noter que dans un potentiel périodique, la conservation du vecteur d'onde est assurée modulo un vecteur du réseau réciproque \vec{G} .

La Fig. II-9 montre la transition directe entre une bande d'énergie initiale E_i vers une bande d'énergie finale E_f d'une part et d'autre part l'état final d'un électron libre dans le vide.

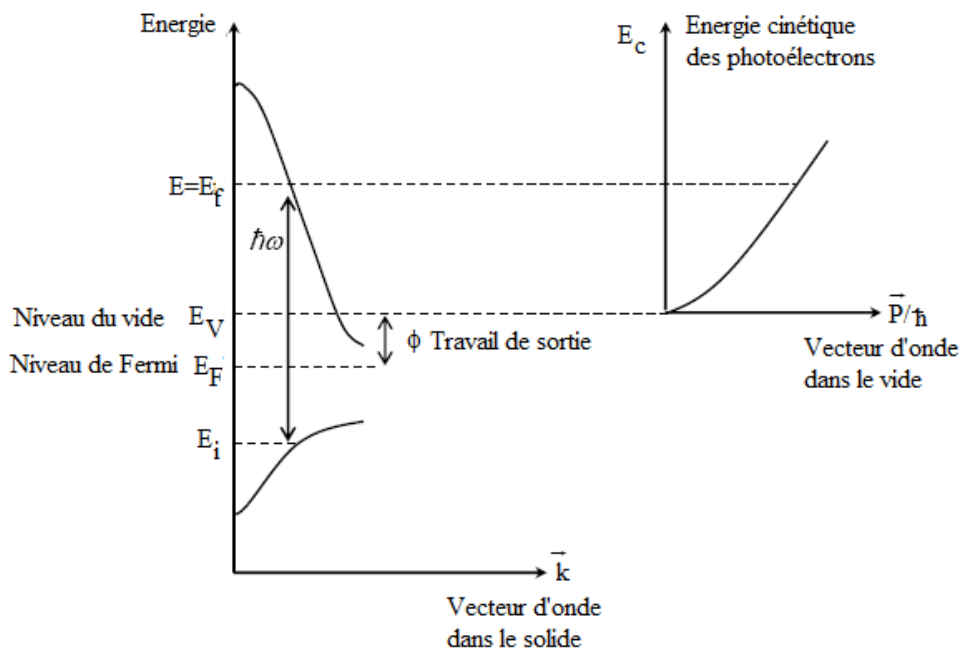


Fig. II-9 : excitation optique et transition entre deux bandes d'énergie dans un solide

La deuxième étape consiste au transport du photoélectron dans la matière vers la surface du solide. Cette étape conduit à la diminution du courant de photoélectrons. En effet lors de sa propagation dans le solide vers la surface, une partie des photoélectrons interagit avec le solide par des phénomènes d'interaction élastique et inélastique. Si à la suite de ces interactions, leur énergie est suffisante, ils peuvent s'échapper du solide mais, ils perdent la mémoire de l'état d'où ils proviennent et alors ils participeront au fond du spectre.

La troisième étape décrit la traversée de la barrière de potentiel de surface et le déplacement de l'électron dans le vide.

Dans le modèle à trois étapes, lorsque l'énergie de photon et le travail de sortie sont connus, la mesure de l'intensité des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique et de leur angle d'émission conduit à la détermination directe de la distribution énergétique des électrons dans le solide en fonction du vecteur \vec{k} . Du fait de la symétrie de translation du

cristal, la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde du photoélectron se conserve lors de la traversée de la barrière de potentiel de surface.

L'élément de matrice M_{if} de l'équation (2.9) dépend de la symétrie des états électroniques sondés et de l'énergie du photon. Si par exemple M_{if} est constant, le spectre de photoémission est proportionnel à la densité d'état occupé. L'énergie du photoélectron mesurée à l'extérieur du cristal est exprimée par la relation suivante :

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{//}^2 + k_{\perp}^2) \quad (2.13)$$

Cette expression permet de déduire la valeur de la composante du vecteur d'onde qui est parallèle à la surface

$$k_{//} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_c} \sin \theta \quad (2.14)$$

Cette relation est la plus importante de l'ARPES. Elle lie l'angle d'émission, l'énergie cinétique du photoélectron et la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface.

2.4.6 Influence de la surface

Lors de la traversée de la surface, les fonctions d'onde des états initial et final subissent une grande modification. Cela est dû à la rupture de la symétrie de translation du réseau du solide. Il devient alors impossible de définir les fonctions d'onde par des fonctions de Bloch de volume [Feibelman74] car l'incertitude sur le vecteur d'onde n'est plus négligeable devant la dimension de la zone de Brillouin ($\Delta k \approx \pi/a_z$). En effet la surface qui délimite le cristal aura des effets sur le vecteur d'onde qui n'est plus un bon nombre quantique. Si on applique la relation d'incertitude entre la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron dans l'état final et r la distance transversale de l'éclairage de la surface de l'échantillon, on obtient $\Delta k_{//} \cdot \Delta r \cong 1$. Sachant que l'ordre de grandeur de r est le millimètre, ceci implique que Δr est suffisamment grand pour que $\Delta k_{//}$ puisse être considéré comme nul. Ceci entraîne que cette composante du vecteur d'onde est bien déterminée.

La composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface ne se conserve pas. Connaître le libre parcours moyen λ de l'électron dans l'état final équivaut à connaître la position de l'électron par rapport à la surface à λ près, donc à avoir une incertitude Δk_z sur la composante perpendiculaire du vecteur d'onde k_z [Thiry80] telle que :

$$\Delta p_{\perp} \cdot \Delta z \approx \hbar \Rightarrow \Delta k_{\perp} \cdot \lambda \approx 1 \quad (2.15)$$

On obtient une expression liant le libre parcours moyen λ et la distance réticulaire a_z en calculant le rapport suivant

$$\frac{\Delta k_z}{k_{BZ}} \cong \frac{1}{\pi} \cdot \frac{a_z}{\lambda} \quad (2.16)$$

k_{BZ} est le vecteur réciproque de la zone de Brillouin dans la direction perpendiculaire à la surface. Ainsi la connaissance de λ entraîne celle de la position de l'électron par rapport à la surface au moment de son excitation. C'est ce résultat qui nous permet d'établir la validité des deux modèles. Si $\lambda \gg a_z$, ceci correspond à une faible incertitude du vecteur d'onde k_z , et alors on peut appliquer le modèle à trois étapes. Ce modèle n'est plus valable si $\lambda \ll a_z$.

2.4.7 Détermination de k_{\perp}

Pour déterminer complètement le vecteur d'onde de l'électron dans son état initial à partir des spectres d'ARPES, il est nécessaire de trouver la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface au moment de son excitation. Au moment de la traversée de la surface, les électrons perdent de l'énergie ce qui entraîne une modification de la composante perpendiculaire du vecteur d'onde (Fig. II-10):

$$(k_{\perp}^{\text{int}})^2 - (k_{\perp}^{\text{ext}})^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \quad (2.17)$$

Cette relation fait l'approximation que les potentiels à l'intérieur et à l'extérieur du cristal sont constants c'est-à-dire dans le cas où les fonctions d'onde correspondent à des électrons libres. On appelle V_0 le potentiel interne, c'est-à-dire la différence entre le niveau du vide E_v et le bas de la bande de valence E_0 .

$$V_0 = |E_0| + \Phi \quad (2.18)$$

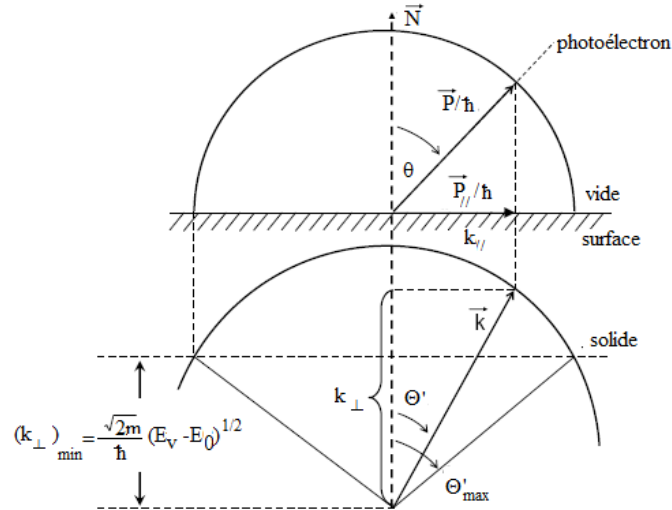


Fig. II-10 : transformation du vecteur d'onde à la traversée de la surface.

Pour la composante perpendiculaire du vecteur d'onde, la seule condition dont on dispose est la relation (2.17). Pour obtenir des informations sur la composante normale du vecteur d'onde initial, il est nécessaire de connaître la composante normale dans l'état final à l'intérieur du cristal. Pour cela, on peut effectuer un calcul de structure de bandes ou alors introduire un certain nombre d'hypothèses sur la nature de l'état final à l'intérieur du cristal. Une de ces hypothèses est de supposer que l'état final de l'électron à l'intérieur du solide est décrit par le modèle d'électron libre ou presque libre. Dans ces conditions, si on suppose que dans le solide l'énergie de l'état final est E_f , alors l'équation suivante est satisfaite:

$$E_f(k^{\text{int}}) = \frac{\hbar^2 k^{\text{int}2}}{2m} - V_0 = \frac{\hbar^2 (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^{\text{int}2})}{2m} - V_0 \quad (2.19)$$

$$k_{\parallel}^{\text{int}} = k_{\parallel}^{\text{ext}} \quad (2.20)$$

Les énergies de liaison ont pour référence le niveau de Fermi. Si on connaît l'angle d'émission et l'énergie cinétique de l'électron on peut retrouver la composante $k_{//}$ (Eq. 2.14) et la composante perpendiculaire.

$$\hbar k_{\perp}^{ext} = \sqrt{2mE_c} \cos \theta \quad (2.21)$$

En remplaçant l'énergie cinétique par la quantité $(E_i + h\nu - \Phi)$ dans (2.14) on obtient une nouvelle équation qui lie $k_{//}$, l'énergie de liaison et le travail de sortie de l'électron dans le solide. Dans les équations (2.22) et (2.24) l'unité de k est \AA^{-1} et l'unité d'énergies est eV.

$$k_{//} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_c} \sin \theta = 0,5123 \sqrt{E_i + h\nu - \Phi} \sin \theta \quad (2.22)$$

k_{\perp} peut s'écrire sous la forme :

$$k_{\perp}^{int} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_c \cos^2 \theta + V_0)} \quad (2.23)$$

En émission normale cette équation devient

$$k_{\perp}^{int} = 0,5123 \sqrt{E_i + h\nu - \Phi + V_0} \quad (2.24)$$

Tous les paramètres de l'équation (2.24) sont connus sauf V_0 . La détermination de sa valeur se fait par la recherche d'une périodicité dans la direction perpendiculaire au réseau réciproque. La Fig. II-10 montre que lorsqu'on fait varier l'énergie de photon, on change en même temps les valeurs de k_{\perp} . L'observation d'une périodicité conduit à l'attribution des points de symétrie aux points extrémaux qui seront déterminés à l'aide d'informations supplémentaires tel que le calcul de structure de bandes. La détermination des points de symétrie entraîne à son tour la détermination de V_0 .

En différenciant la formule de $k_{//}$ et en négligeant la contribution due à la résolution énergétique finie on obtient :

$$\Delta k_{//} = \sqrt{\frac{2mE_c}{\hbar^2}} \cdot \cos \theta \cdot \Delta \theta, \quad (2.25)$$

où $\Delta \theta$ correspond à l'acceptance angulaire de l'analyseur d'électrons. Il est clair que la résolution en $k_{//}$ est d'autant meilleure que l'énergie du photon est petite, c'est-à-dire l'énergie cinétique faible.

2.4.8 Approche à N électrons

Dans une approche plus générale, il faut considérer un solide comme un système constitué de particules en interaction. Quand une particule se déplace dans un système en interaction, son mouvement est considérablement modifié. Nous pouvons imaginer une particule réelle entourée par un nuage d'autres particules du système. C'est l'ensemble formé par la particule et son nuage d'autres particules qui forment la quasi-particule ou « particule habillée » ou particule « renormalisée ». La description d'un tel système a été élaborée par Landau. Cette

théorie du « liquide de Fermi » réduit le problème complexe d'un système à N particules en interaction à un système simple d'une particule sans interaction, la quasi-particule. Ces quasi-particules ont un comportement qui rappelle celui des électrons dans un gaz d'électrons libres : elles possèdent de l'énergie et une quantité de mouvement et peuvent être traitées comme des particules normales.

La fonction spectrale d'un gaz d'électrons libres à $T = 0$ K est montrée sur la Fig. II-11 à gauche. Ce gaz de Fermi est caractérisé par une coupure nette au niveau de Fermi et la quantité de mouvement $p_F = \hbar k_F$.

En présence d'interaction, c'est-à-dire dans le cas du liquide de Fermi, le pic de Dirac représentant le cas sans interaction, se déplace en énergie et s'élargit (Fig. II-11 à droite). Cette structure est attribuée au pic de quasi-particule ou à la partie cohérente de la fonction spectrale. Une partie du poids spectral est transférée vers les grandes énergies de liaison : c'est la partie incohérente de la fonction spectrale. Elle fait apparaître des satellites dans le spectre de photoémission. La contribution de la partie incohérente résulte du fait que dans le cas des systèmes en interaction l'enlèvement soudain de l'électron peut laisser le système dans un état final excité.

Dans ce modèle de Landau, l'interaction entre les quasi-particules devient asymptotiquement nulle au niveau de Fermi, et augmente avec l'énergie des excitations. Par conséquent, au voisinage du niveau de Fermi, le spectre de photoémission reflète les excitations de faible énergie et donne ainsi des renseignements sur les quasi-particules.

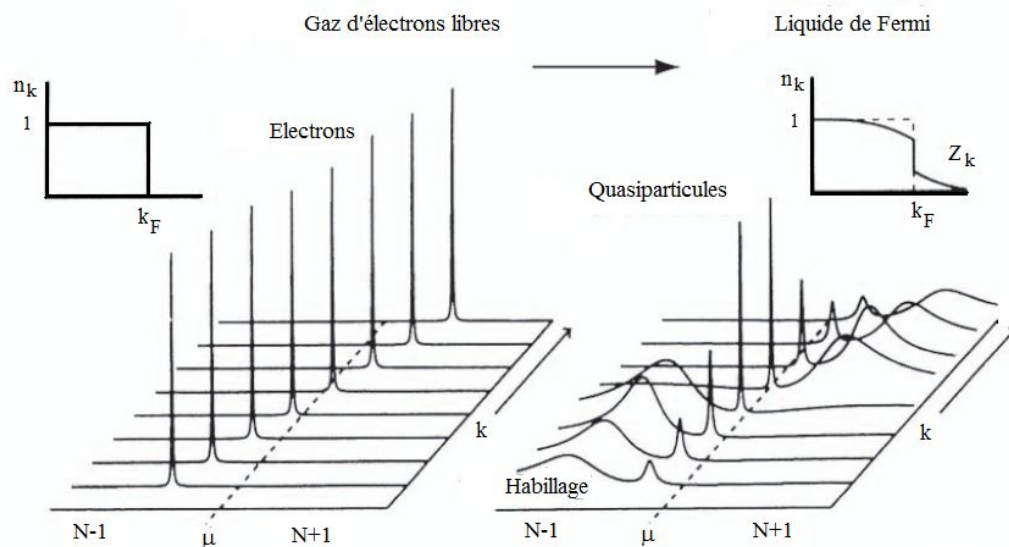


Fig. II-11 : fonction spectrale pour un système sans interaction (à gauche) et pour un liquide de Fermi (à droite).

2.5 Photoémission résolue en spin

La photoémission résolue en spin permet d'accéder à la structure de bandes polarisée en spin et par la suite aux propriétés magnétiques des matériaux, grâce à la détection du spin de l'électron photoémis. Pour ceci nous avons utilisé un détecteur de Mott.

2.5.1 Principe de fonctionnement d'un détecteur de Mott

Le principe physique de la détection du spin d'électron, publié par N. Mott en 1929, repose sur l'asymétrie de la diffusion des électrons par des noyaux atomiques d'une cible, due à l'interaction spin-orbite [Mott29, Mott32, Kessler85]. Un électron en mouvement dans le champ électrique \vec{E} créé par un noyau de charge Ze perçoit dans son propre référentiel l'existence d'un champ magnétique dû à la transformée de Lorentz du champ électrique. La relativité restreinte indique que la valeur de ce champ dans le référentiel lié à l'électron s'exprime par la relation suivante.

$$\vec{B} = \frac{1}{c^2} (\vec{v} \wedge \vec{E}) \quad (2.26)$$

L'interaction entre ce champ magnétique \vec{B} et le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ de l'électron est appelée le couplage spin orbite V_{so} . Le terme de couplage spin-orbite s'écrit :

$$W = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad (2.27)$$

$$\vec{E} = -\frac{dV}{dr} \vec{u}_r \quad (2.28)$$

$$W = -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s} = V_{so} \quad (2.29)$$

Le signe de V_{so} dépend de l'orientation du moment de spin $\vec{\mu}_s$ par rapport au champ magnétique \vec{B} (Fig. II-12).

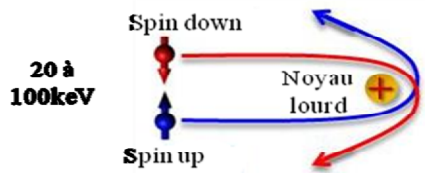


Fig. II-12 : processus de la diffusion de Mott

Dans le processus de diffusion, seule la composante du vecteur polarisation perpendiculaire au plan de diffusion contribue à l'asymétrie de diffusion. La composante parallèle à ce plan a une contribution nulle.

La section efficace des électrons diffusés à gauche (droite) peut s'écrire sous la forme suivante [Kessler85]:

$$\sigma_{\uparrow}(\theta, \varphi) \propto I(\theta) [1 + S_{eff}(\theta) \vec{P} \cdot \vec{n}] \quad (2.30)$$

$$\sigma_{\downarrow}(\theta, \varphi) \propto I(\theta) [1 - S_{eff}(\theta) \vec{P} \cdot \vec{n}] \quad (2.31)$$

S_{eff} est appelé fonction de Sherman ; elle représente l'efficacité du processus de la diffusion et doit être déterminée dans une expérience indépendante.

Dans une configuration pratique, il faut utiliser des cibles d'un élément lourd (par exemple Au) pour accélérer fortement les électrons (20 -100 kV).

Pour déterminer le spin des électrons on s'intéresse à une grande différence des sections efficaces des deux spins, $(\sigma_{up} - \sigma_{down}) / (\sigma_{up} + \sigma_{down})$ dans un angle donné sans perdre trop

d'intensité. L'angle $\theta = \pm 120^\circ$ par rapport à l'incidence [Kessler85] correspond au meilleur compromis.

La photoémission résolue en spin exploite cette différence d'intensité des électrons déviés en les collectant par un ensemble de quatre détecteurs identiques. Ces derniers sont placés aux angles de diffusion $\theta = +120^\circ$ et $\theta = -120^\circ$ dans deux plans perpendiculaires arrangés selon la symétrie de l'expérience (Fig. II-13).

Dans le processus de diffusion, l'asymétrie d'intensité gauche-droite A , pour un angle θ donné est donnée par :

$$A = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = \frac{I(\theta, \phi)[1 + S_{eff}(\theta)P \cdot n] - I(\theta, \phi)[1 - S_{eff}(\theta)P \cdot n]}{I(\theta, \phi)[1 + S_{eff}(\theta)P \cdot n] + I(\theta, \phi)[1 - S_{eff}(\theta)P \cdot n]} \quad (2.32)$$

$$A = P \cdot S_{eff}(\theta) \quad (2.33)$$

où P est la polarisation recherchée.

2.5.2 Méthode pratique de détermination de la polarisation

Dans une expérience de photoémission résolue en spin, les photoélectrons, sont d'abord analysés en énergie et ensuite accélérés par un champ électrostatique avant d'être diffusés par la cible d'or vers le détecteur de Mott (Fig. II-13). La polarisation mesurée est donnée par la relation (2.33).

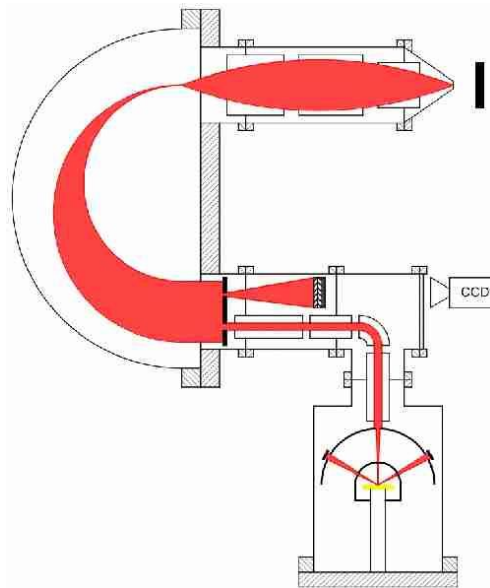


Fig. II-13 : schéma de principe de la photoémission résolue en spin ²

Dans une mesure concrète, l'asymétrie géométrique de l'expérience apporte une contribution à la polarisation mesurée. Cette asymétrie est souvent due à plusieurs phénomènes dont, la

² Site Web de la ligne de lumière CASSIOPEE, SOLEIL

différence d'efficacité des détecteurs, la différence d'angle solide sous lequel le faisceau voit les détecteurs, le non alignement du faisceau d'électrons par rapport à l'axe idéal.

Il existe plusieurs méthodes pour éliminer cette asymétrie. Une méthode consiste à inverser l'aimantation en gardant la position de l'échantillon fixe. On peut aussi tourner l'échantillon de 180° en gardant fixe l'aimantation. Il y a aussi la possibilité d'échanger la position des détecteurs.

Si P_{asym} désigne la polarisation introduite par l'asymétrie instrumentale et P_{exc} la polarisation réelle des électrons dans le solide, la polarisation mesurée par les détecteurs de Mott est égale à la contribution des deux polarisations.

$$P = P_{\text{exc}} + P_{\text{asym}} \quad (2.34)$$

Les intensités mesurées par les deux détecteurs (gauche et droit) s'écrivent :

$$I_g = g_1 N_0 (1 + S_{\text{eff}} \cdot P) \quad (2.35)$$

$$I_d = g_2 N_0 (1 - S_{\text{eff}} \cdot P) \quad (2.36)$$

où g_1 et g_2 sont les efficacités des détecteurs (gauche et droite) et N_0 le nombre d'électrons incidents. Si l'on inverse l'aimantation, les équations deviennent :

$$I_{\downarrow g} = g_1 N_0 (1 + S_{\text{eff}} \cdot P) \quad (2.37)$$

$$I_{\downarrow d} = g_2 N_0 (1 - S_{\text{eff}} \cdot P) \quad (2.38)$$

Le calcul de la moyenne géométrique entre $I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d}$ et $I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d}$ conduit aux deux relations suivantes :

$$I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d} = g_1 g_2 N_0^2 (1 + S_{\text{eff}} \cdot P)^2 \Rightarrow \sqrt{I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d}} = \sqrt{g_1 g_2} N_0 (1 + S_{\text{eff}} \cdot P) \quad (2.39)$$

$$I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d} = g_1 g_2 N_0^2 (1 + S_{\text{eff}} \cdot P)^2 \Rightarrow \sqrt{I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d}} = \sqrt{g_1 g_2} N_0 (1 + S_{\text{eff}} \cdot P) \quad (2.40)$$

Le calcul de l'asymétrie A , qui est égale au rapport entre la différence et la somme des moyennes géométriques, conduit à l'élimination de tous les paramètres instrumentaux, soit :

$$A = \frac{\sqrt{I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d}} - \sqrt{I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d}}}{\sqrt{I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d}} + \sqrt{I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d}}} \quad (2.41)$$

et la polarisation P s'écrit :

$$P = \frac{1}{S_{\text{eff}}} \frac{\sqrt{I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d}} - \sqrt{I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d}}}{\sqrt{I_{\downarrow g} \cdot I_{\uparrow d}} + \sqrt{I_{\uparrow g} \cdot I_{\downarrow d}}} \quad (2.42)$$

Nous avons utilisé cette relation pour la détermination de la polarisation dans nos expériences. La polarisation P permet d'obtenir les spectres résolus en spin $I_{\uparrow}(E_b)$ et $I_{\downarrow}(E_b)$:

$$I_{\uparrow}(E_b) = \frac{1}{2} I_0(E_b) (1 + P(E_b)) \quad (2.43)$$

$$I_{\downarrow}(E_b) = \frac{1}{2} I_0(E_b)(1 - P(E_b)) \quad (2.44)$$

2.6 Spectroscopies d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) correspond à l'excitation des électrons de niveau de cœur provoquée par l'absorption d'un photon.

Elle comporte plusieurs aspects :

- dans la région du seuil il s'agit du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).
- loin du seuil on parle de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).
- dans les études des matériaux magnétiques, on utilise le dichroïsme magnétique circulaire (ou XMCD, pour X-ray Magnetic Circular Dichroism).

2.6.1 Principe

Dans une expérience d'absorption on mesure le coefficient d'absorption des rayons X (μ) d'un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement incident (E). Ce coefficient est donné par la loi de Beer-Lambert à partir des intensités des faisceaux incident (I_0) et transmis (I_t) et de l'épaisseur de l'échantillon (x) :

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.45)$$

Le coefficient μ autour du seuil d'absorption de l'élément d'intérêt en fonction de l'énergie peut être déterminé par la :

- transmission du faisceau des rayons X
- fluorescence : émise à la suite de la réorganisation du nuage électronique.
- détection du courant total d'électrons.

La fluorescence X et l'émission d'électrons sont des processus qui se produisent simultanément, leur probabilité étant déterminée par le numéro atomique de l'élément absorbeur et le seuil en jeu.

Selon l'énergie du photon incident, différents processus physiques conduisent à différentes structures sur le spectre d'absorption des rayons X. Ainsi le spectre d'absorption d'un élément donné présente trois zones distinctes :

La région du pré-seuil :

Dans cette zone, l'énergie du photon incident n'est pas suffisante pour exciter les électrons des niveaux de cœur de l'atome, l'absorption qui peut exister dans cette région provient des couches externes de l'atome ou bien d'autres composants de l'échantillon.

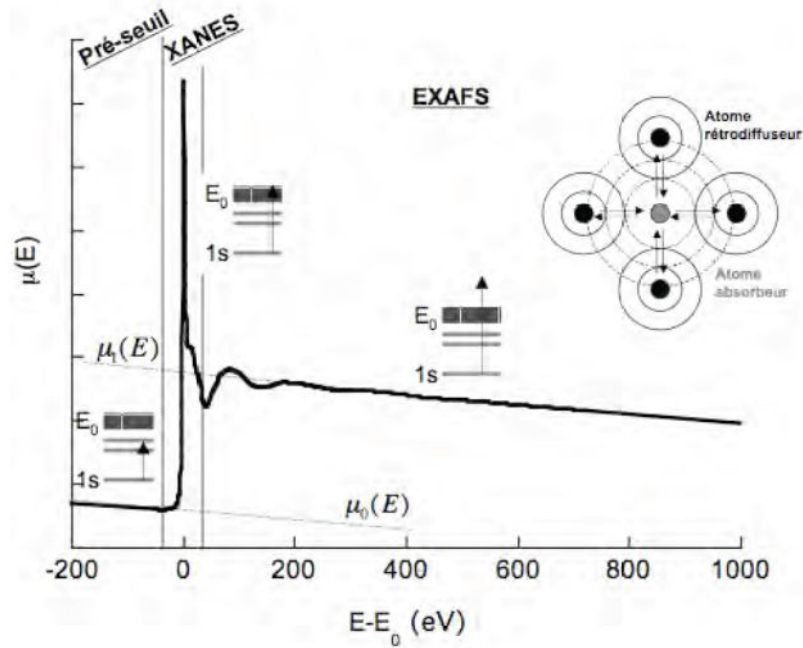


Fig. II-14 : spectre typique d'absorption avec les différentes zones

La région du seuil ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) :

Cette zone s'étend jusqu'à 50 eV après le seuil et donne des renseignements sur les liaisons chimiques et sur la symétrie de l'atome cible.

La région de l'EXAFS

L'étude de la structure fine s'étendant au delà du seuil d'absorption d'énergie E_0 dans l'intervalle d'énergie de photon compris entre $E_0 + 50$ eV et $E_0 + 1000$ eV. Dans cette zone, l'électron de cœur est éjecté dans le continuum. L'énergie cinétique étant importante et le libre parcours moyen faible, le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins. Le spectre d'absorption présente deux composantes : une fonction lentement décroissante notée $\mu_0(E)$ et une fonction oscillante autour de $\mu_1(E)$. L'onde qui est associée à ces photoélectrons va être rétrodiffusée par les atomes de la sphère de coordination de l'atome central et va interférer avec l'onde émergente. Cela donne lieu aux oscillations EXAFS dont l'étude permet de caractériser la nature et le nombre des voisins de l'atome cible, les distances absorbeur-voisins et le désordre structural au sein d'un échantillon.

2.6.2 Formalisme de l'EXAFS

L'EXAFS est représenté par la fonction $\chi(E)$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.46)$$

- $\mu(E)$: le coefficient d'absorption de l'élément entouré de ses voisins
- $\mu_0(E)$: le coefficient d'absorption de l'élément isolé

Dans le formalisme d'onde sphérique de diffusion simple (seuls les trajets aller-retour de l'électron de l'atome absorbeur vers chacun de ses voisins sont pris en compte [Tyson92]) on a :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kr_i^2} |f_i(k, \pi)| e^{-\frac{r_i}{\lambda(k)}} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \sin[2kr_i + \psi_i(k)] \quad (2.47)$$

où la somme porte sur toutes les couches qui diffusent. N_i , r_i et σ_i désignent le nombre de voisins de l'atome absorbeur, la distance interatomique et un terme lié au désordre dans la couche i , respectivement. S_0^2 est un facteur de normalisation dû aux processus multiélectroniques, alors que $f_i(k, \pi)$ est un facteur de diffusion calculé en supposant que l'onde incidente est plane.

$e^{-\frac{r_i}{\lambda(k)}}$ est un terme purement phénoménologique.

Dans le domaine de l'EXAFS, λ est de l'ordre des distances interatomiques, ce qui fait de l'EXAFS une sonde adaptée à l'étude de l'environnement local.

$e^{-2k^2 \sigma_i^2}$ représente le facteur de Debye-Waller, qui prend en compte les fluctuations des distances interatomiques r résultant de l'agitation thermique et du désordre structural.

Le terme en $2kr + \psi(k)$ correspond au déphasage total entre l'onde du photoélectron éjecté et l'onde du photoélectron après diffusion.

2.6.3 Dichroïsme circulaire magnétique des rayons X

Le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD) est un effet magnéto-optique. Il correspond à l'absorption différente des rayons X par un matériau magnétique selon qu'il est éclairé par une onde polarisée circulairement droite ou gauche. Un des principaux avantages du XMCD est sa sélectivité chimique. Comme les seuils d'absorption des électrons de cœur ont des énergies caractéristiques des éléments, on pourra accéder, dans un système contenant plusieurs éléments aux propriétés magnétiques de chacun de ses composants en ajustant l'énergie des photons au seuil d'absorption de l'élément choisi.

Dans la gamme des rayons X mous, les sections efficaces d'absorption sont très grandes, ce qui rend possible de mesurer des quantités de matériau très faible, jusqu'à la fraction de monocouche.

La description la plus simple de l'absorption X utilise un modèle à un électron. L'interaction entre la lumière et un électron de cœur provoque la transition de cet électron vers un état non occupé. Les règles de sélection prévoient que des transitions sont possibles seulement entre des états pour lesquels le moment angulaire diffère de 1 :

$$\Delta l = 1 \text{ ou } \Delta l = -1 \text{ et } \Delta s = 0.$$

Selon le modèle de Stöhr [Stöhr99], le phénomène qui gouverne le XMCD peut être décrit comme un processus à deux étapes.

- Lors de l'interaction photon-électron, le photon d'hélicité droite (gauche) transfère son moment angulaire à l'électron qui est excité. Si le photoélectron provient d'un niveau électronique dont la dégénérescence est levée par le couplage spin-orbite tels que les niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, alors le moment du photon est partiellement transféré vers le spin du

photoélectron grâce à ce couplage. Par exemple pour un niveau initial donné $2p_{3/2}$, des photons polarisés droite ou gauche donneront lieu majoritairement à des photoélectrons de spin opposés.

- La transition du photoélectron vers un niveau $3d$ inoccupé de la bande de valence met en jeu les propriétés magnétiques du matériau. Pour un matériau non aimanté, le nombre d'électrons excités de spin opposé est le même pour une polarisation donnée. Considérons maintenant que sous l'interaction d'échange des électrons, la bande $3d$ est dédoublée en deux sous-bandes (bandes minoritaires et bandes majoritaire), les états vides ont alors un caractère minoritaire prépondérant. Cette configuration favorise les transitions impliquant un état initial de spin minoritaire. La bande $3d$ joue le rôle d'un filtre/d'un détecteur pour le spin des photoélectrons, et l'axe de quantification du filtre est donné par la direction de l'aimantation (Fig. II-15).

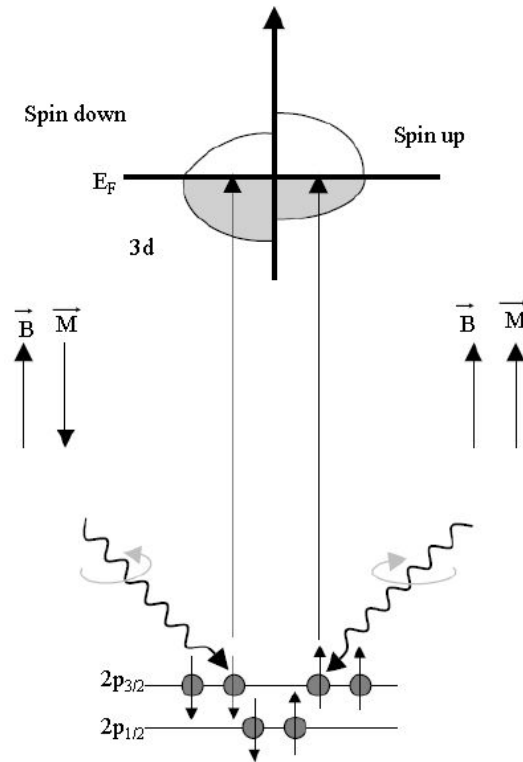


Fig. II-15 : schéma des transitions $2p \rightarrow 3d$ pour le processus d'absorption des rayons X. La bande de valence d'un matériau magnétique est séparée en deux sous-bandes, minoritaires et majoritaires.

2.6.4 Effet d'atténuation du signal magnétique

Considérons l'échantillon comme empilement de couches d'épaisseur d , comme indiqué sur la Fig. II-16. Lorsque ce matériau est soumis à un faisceau de photons incident, l'intensité des photoélectrons provenant de la profondeur z dans la direction normale à la surface est

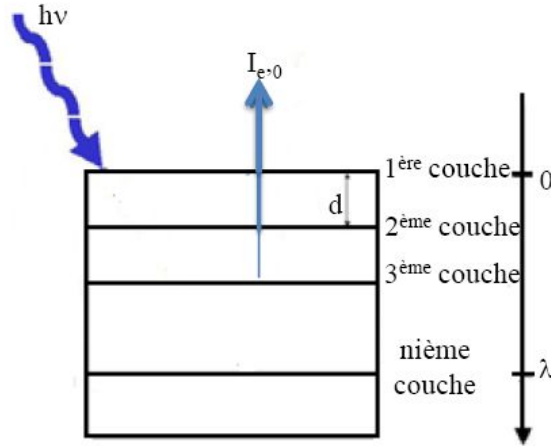


Fig. II-16 : schéma illustratif du calcul de l'intensité des photoélectrons en provenance de la profondeur λ pour un film soumis à une intensité de photon incident I_0

$$I(z) = I_0 \exp(-z/\lambda) \quad (2.48)$$

I_0 est le courant d'électrons photo-émis par monocouche (MC) suite à l'absorption des photons et λ le libre parcours moyen. z et λ sont exprimés en nombre de monocouches, donc sans dimension. Le courant d'électrons d'un échantillon d'une épaisseur grande par rapport à λ est :

$$I = \int_0^{\infty} I_0 \exp(-z/\lambda) dz = \lambda I_0 \quad (2.49)$$

Si on considère la photoémission de la bande de valence avec un libre parcours moyen de $\lambda = 3-4$ MC, la contribution des photoélectrons provenant de la première couche au signal détecté est donnée par :

$$\frac{I_0}{\lambda I_0} = \frac{1}{\lambda} \approx 25-33\% \quad (2.50)$$

D'après cette estimation simple jusqu'à 33% du signal des photoélectrons émis émane de la couche superficielle. Donc si dans un échantillon cette couche présente des défauts (couche non magnétique, présence d'état de surface, etc...) alors ceci conduit à la réduction de 33% du signal de polarisation de spin observé ce qui pourrait justifier la différence entre le pourcentage de polarisation que nous trouvons par l'expérience et la théorie. Il faudrait donc multiplier la polarisation mesurée avec le facteur 1,5 pour obtenir la polarisation qu'on aurait sans la couche non-magnétique.

Ainsi, pour la mesure XMCD, on estime la diminution du signal dichroïque par la présence d'une première couche non magnétique : le libre parcours moyen des électrons secondaires (si l'absorption est mesurée en rendement total d'électrons) correspond à environ 8 MC, donc une contribution de la couche extérieure au signal XMCD de 12,5 %. Il faut multiplier le signal obtenu avec le facteur $8/7 = 1,14$.

CHAPITRE III : Calculs de bande et simulations de la photoémission

3.1 Calcul de la structure électronique

3.1.1 Approche générale

On peut calculer la structure électronique d'un solide à partir des principes de base (calculs ab initio). Ces méthodes consistent à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.1)$$

afin de déterminer l'énergie totale d'un système constitué d'ions et d'électrons, par la seule connaissance du numéro atomique des atomes et de leur position. La connaissance de l'énergie totale permettra de déduire un grand nombre de grandeurs physiques, puisque la plupart d'entre elles sont liées à l'énergie ou à ses dérivées.

Il suffit donc d'avoir un moyen de calculer cette énergie totale pour accéder à toutes ces quantités. Cependant si les équations sont relativement simples à formuler, elles sont impossibles à résoudre et nécessitent un certain nombre d'approximations pour pouvoir espérer avoir une solution numérique. Parmi toutes les méthodes dites « premier principe », nous nous intéresserons à la théorie de la fonctionnelle de la densité, dans l'approximation de la densité locale.

3.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [Hohenberg64], puis par Kohn et Sham en 1965 [Kohn65]. Elle a permis de simplifier le problème d'un gaz d'électrons en interaction (en présence de noyaux) à un problème plus simple de l'évolution d'un seul électron circulant dans un potentiel effectif. La théorie DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn selon lesquels toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système dépendent uniquement de la densité électronique. Ces théorèmes stipulent que :

- l'énergie totale E de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné.
- la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ces deux théorèmes montrent qu'il existe une correspondance univoque entre l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental.

3.1.2.2 L'approximation de la densité locale

D'après les équations de Kohn-Sham, il est possible d'obtenir en principe l'énergie totale exacte si on connaît l'expression de l'énergie d'échange-corrélation. Or, sauf pour quelques systèmes simples comme le gaz d'électrons homogène, ce n'est pas le cas et on a recours à des approximations. La première approximation pour l'énergie d'échange-corrélation est

l'approximation de la densité locale (LDA). Elle consiste à remplacer en tout point r de l'espace l'énergie d'échange-corrélation réelle par celle du gaz d'électron homogène à la même densité constante. Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation est telle que :

$$E_{xc}(\rho) \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (3.2)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène. Plusieurs formes d'échange-corrélation existent dans la littérature, comme exemple celle développée par Hedin et Lunqvist [Hedin71] et par von Barth et Hedin [Barth72].

3.1.2.3 L'approximation du gradient généralisé

Pour la LDA, c'est le modèle du gaz d'électron uniforme qui a été utilisé. Cependant, de manière générale la densité n'est pas uniforme et on peut introduire un facteur qui tient compte de ces variations en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). On considère alors un gaz d'électrons dont la densité peut varier. Alors, l'énergie ne dépend plus seulement de la densité mais aussi de la variation de celle-ci. La formule générique de l'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (3.3)$$

Plusieurs approches de la GGA existent : la GGA développée par Perdew et Wang [Perdew92], l'approche de Becke et Perdew [Beke88 Perdew86] et enfin celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [Perdew96].

Pour généraliser la théorie DFT aux systèmes magnétiques, on fait appel à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations d'électrons de spin up et down dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend des densités de spin up et down.

3.1.2.4 Energie d'échange-corrélation

L'énergie d'échange-corrélation permet de combler les pertes d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite lorsqu'on passe d'une fonction d'onde réelle multi particules à des fonctions d'onde fictives mono particules sans interaction en utilisant la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons qui ont des spins parallèles subissent des forces répulsives d'après le principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel par rapport à un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation.

L'énergie d'échange-corrélation peut être définie comme la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger à une particule dans la LDA, plusieurs méthodes numériques ont été développées :

- Les méthodes de pseudo-potentiel
- Les méthodes linéaires développées par Andersen à partir des méthodes : Linear Augmented Plane Wave (LAPW) et Korringa-Kohn-Rostocker (KKR).[Korringa47, Kohn54]

3.1.2.5 L'approche des pseudo-potentiels

Pour les modèles de type pseudo-potentiels, on part des états atomiques de l'atome isolé ; on choisit un rayon de coupure r_c qui va déterminer les états de cœur que l'on va conserver pour la détermination du pseudo potentiel. Ensuite, en développant les fonctions d'onde sur une base d'ondes planes et en imposant l'orthogonalité des états de valence et de cœur, on construit le pseudo potentiel.

Ensuite dans le cristal, le potentiel réel V est remplacé par ce pseudo-potentiel lisse et variant faiblement. Dans les régions proches des noyaux atomiques (régions de cœur), ce pseudo-potentiel ne coïncide donc pas avec le potentiel réel, qui varie brutalement ; il ne sera donc pas possible avec une telle approche de rendre compte des états de cœur. Dans les régions suffisamment éloignées des noyaux en revanche (régions interstitielles), le pseudo-potentiel reproduit le potentiel réel, les calculs sur les états de valence sont donc ainsi possibles.

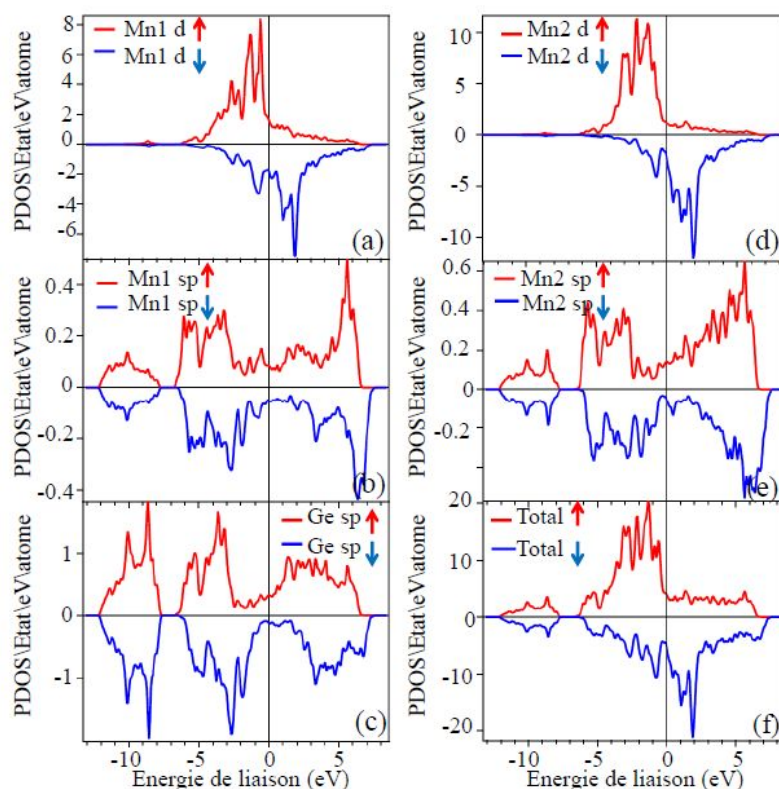


Fig. III-1 : densités d'états partielles et totales dans Mn_5Ge_3 .

3.2 Structure électronique de Mn_5Ge_3

Dans le cadre de ce travail, les calculs de structure de bandes ont été réalisés par Alessandro Stroppa (CNR, Italie) qui travaille dans le groupe de recherche de Silvia Picozzi (CNR-SPIN, Aquila, Italie). Il a utilisé le formalisme de Projector Augmented Wave Pseudopotentials (PAW). Ces calculs donnent des résultats très proches à ceux publiés antérieurement par Picozzi et al. [Picozzi04].

La Fig. III-1 montre les densités d'états électroniques partielles (PDOS) des trois différents atomes présents dans la cellule élémentaire du Mn_5Ge_3 . Il apparaît clairement que Mn_5Ge_3 présente un caractère métallique pour les deux spins. La densité d'états électroniques pour l'atome de Ge montre une légère différence entre les deux spins. Dans le domaine d'énergie de liaison considéré, c'est la contribution des orbitales $4sp$ qui domine sur les sites des atomes de germanium. Pour les sites du manganèse, la contribution des orbitales $3s$, $4s$ et $3p$ est faible par rapport à la densité des états $3d$. Les états p du germanium se trouvent dans la région des énergies de liaison plus élevées, alors que les orbitales $3d$ du manganèse se situent dans la zone près du niveau de Fermi.

La Fig. III-2 montre la structure de bandes au voisinage du niveau de Fermi le long des directions de haute symétrie ΓA et AL . On note une faible dispersion pour le spin minoritaire. Pour la direction AL , les bandes présentent un caractère demi-métallique avec un gap d'énergie pour le canal minoritaire. La comparaison des calculs avec nos expériences en photoémission est présentée dans le Chapitre V.

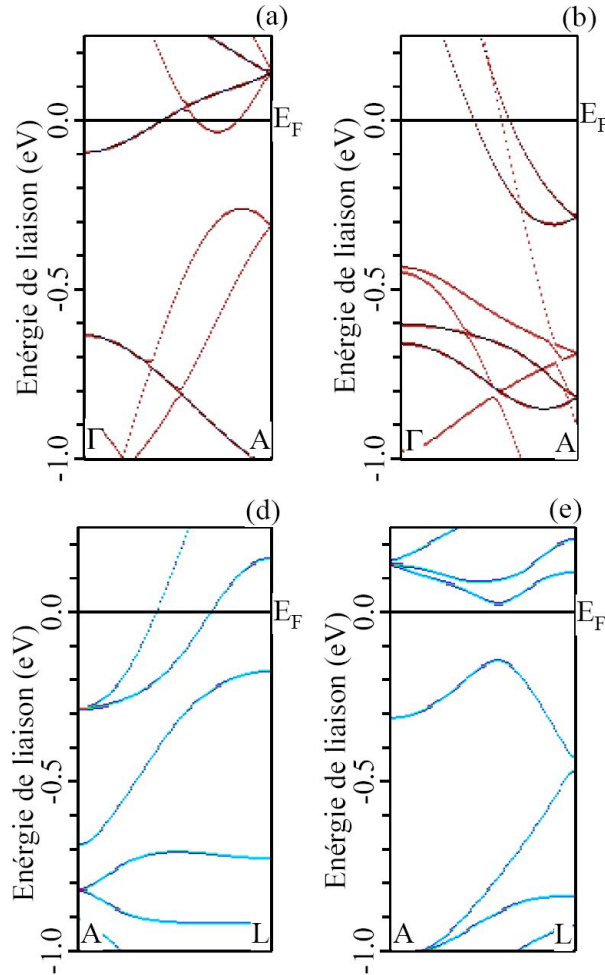


Fig. III-2 : dispersion des bandes pour le spin minoritaire (a), (d) et majoritaire (b), (c) dans les directions ΓA (a), (b) et AL (c), (d).

3.3 Simulation des spectres de photoémission

A ce jour le calcul complet des spectres de photoémission pour un matériau aussi complexe que Mn_5Ge_3 reste un défi pour les théoriciens. Nous avons donc employé un modèle simple pour simuler nos mesures en photoémission. Dans notre modèle, nous avons tenu compte de la durée de vie du trou créé par la photoémission en convoluant les bandes d'états électroniques avec une fonction de Lorentz. Nous avons supposé que la durée de vie diminue avec l'énergie de liaison, la largeur à la mi-hauteur de la distribution de Lorentz augmentant linéairement avec l'énergie de liaison, de 0 au niveau de Fermi à 1 eV à l'énergie de liaison de 8 eV. La durée de vie de ce trou dépend des éléments de matrice caractérisant la voie de désexcitation du trou (processus Auger, fluorescence, etc.).

Ensuite nous avons fait une convolution avec une fonction de Gauss de largeur constante. Cette distribution de Gauss tient compte des effets élargissements qui ont lieu lors du processus de photoémission, comme les corrélations électron-électron et électron-magnon par exemple, discutées ultérieurement. Par rapport à ces effets, l'élargissement instrumental est négligeable.

Ce modèle simple utilise l'approximation des électrons libres dans l'état final et ne tient pas compte de l'élément de matrice de transition. Le meilleur accord entre simulation et expérience est obtenu pour une largeur à mi-hauteur égale à 400 meV pour la distribution de Gauss. Les résultats de la comparaison sont montrés dans les Chapitres V et VI. Pour l'illustration, la Fig. III-3 montre les deux étapes de la simulation : (a) l'élargissement introduit par la durée de vie de l'état final ; (b) l'influence des différentes interactions de l'électron photo-excité.

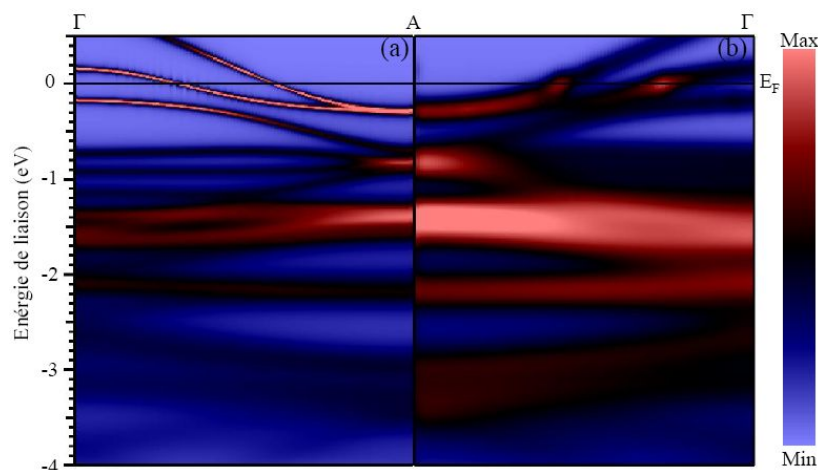


Fig. III-3 : convolution de la structure de bandes calculée le long de la direction Γ –A avec (a) une distribution de Lorentz et (b) une distribution de Lorentz et une fonction de Gauss.

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des échantillons

4.1 Solid Phase Epitaxy

Les films de Mn_5Ge_3 ont été préparés par épitaxie par jet moléculaire en utilisant la méthode dite Solid Phase Epitaxy (SPE). Cette méthode consiste en un dépôt de manganèse sur un substrat de germanium à la température ambiante suivi d'un recuit. Le recuit active l'interdiffusion entre le manganèse déposé et le substrat du germanium. En fonction de l'épaisseur de la couche métallique déposée et des conditions du recuit (la température et le temps), différentes phases sont susceptibles de se former. Il a été montré qu'au delà d'une température de recuit $T \approx 450^\circ\text{C}$, la phase Mn_5Ge_3 est formée. Elle reste stable jusqu'à la température de $T \approx 850^\circ\text{C}$ [Olive-Mendez08].

4.2 Elaboration des films de Mn_5Ge_3

4.2.1 Préparation du substrat

Le substrat de Ge(111) est nettoyé avant de procéder au dépôt de manganèse. Il est chauffé à la température de 830°C pendant quelques minutes ; ensuite on procède à plusieurs cycles de bombardement ionique Ar^+ (1 keV) suivi d'un recuit à une température de 450°C . On observe dans le cliché DEL l'apparition d'une reconstruction de surface de type $c(2 \times 8)$, indiquée sur la Fig. IV-1(a). Cette reconstruction de surface est caractéristique de la surface propre Ge(111).

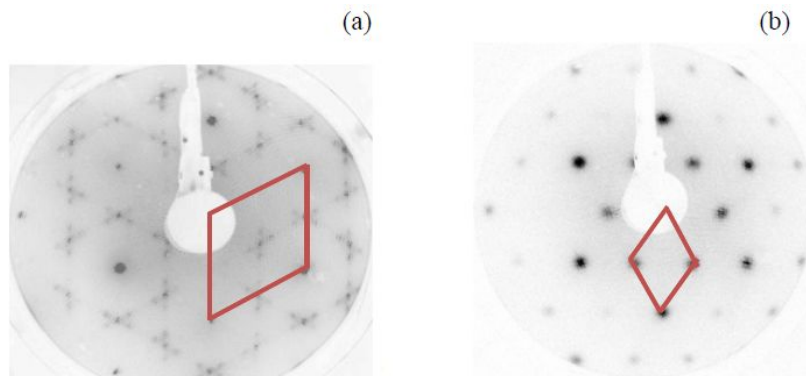


Fig. IV-1 : figures de diffraction (58 eV) (a) germanium propre (b) Mn_5Ge_3

4.2.2 Dépôt

Pendant le dépôt du manganèse à la vitesse de 0,7 monocouches par minute pendant une à deux heures, le substrat reste à la température ambiante; après le dépôt, nous effectuons un recuit pendant 30 min à la température de 750°C . La reconstruction $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ de la figure de diffraction d'électrons lents est une preuve de la formation de Mn_5Ge_3 [Fig. IV-1 (b)].

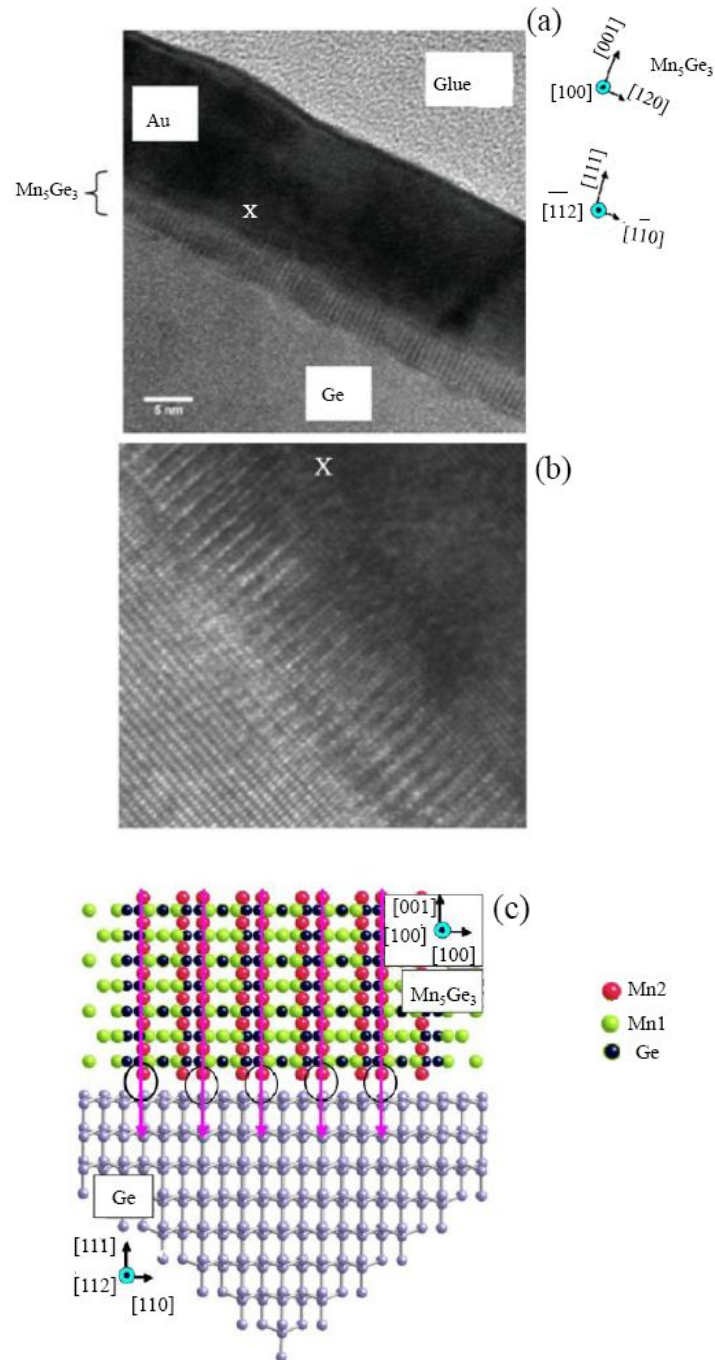


Fig. IV-2 : (a) microscopie en transmission haute résolution, (b) zoom de la région X de la figure (a) ; (c) représentation schématique de la croissance de Mn₅Ge₃/Ge(111) (vue de profil)

4.3 Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) permet la formation d'images avec une résolution proche de 0,1 nm. Les mesures de microscopie ont été effectuées au centre de microanalyse CP2M de Marseille. La Fig. IV-2(a) présente l'image d'un film de Mn₅Ge₃ d'épaisseur 3,3 nm sur Ge(111) enregistrée dans la direction cristallographique [100] de Mn₅Ge₃. Le film est couvert d'une couche d'or pour le protéger de l'oxydation lors des mesures ex situ. Dans la Fig. IV-2(b) qui constitue un agrandissement de la région X, on peut distinguer le réseau formé par le Mn₅Ge₃ sur le substrat de germanium.

On remarque que le réseau du Mn_5Ge_3 est constitué de rangées monoatomiques bien définies et alignées le long de la direction cristallographique Mn_5Ge_3 [001]. Ces rangées sont séparées entre elles par deux couches plus profondes. La Fig. IV-2(c) est une représentation schématique du profil de la croissance épitaxiale. Les films de Mn_5Ge_3 sont homogènes dans toutes les zones observées. On n'observe pas la présence de phase secondaire.

La Fig. IV-3 montre une vue de Mn_5Ge_3 selon l'axe [001]. La grande diagonale de la cellule élémentaire du germanium (hexagone en rouge) a presque la même longueur que les distances entre les atomes de Mn2 qui se situent sur la même direction. Pour s'accorder, les films de Mn_5Ge_3 subissent une compression de 3,5% dans le plan. Les résultats de nos mesures d'EXAFS sont en accord avec cette compression (voir § 4.6). D'après les résultats des mesures HRTEM, les films de Mn_5Ge_3 sont comprimés par le substrat de Ge, mais n'adoptent pas exactement le paramètre de maille de celui-ci.

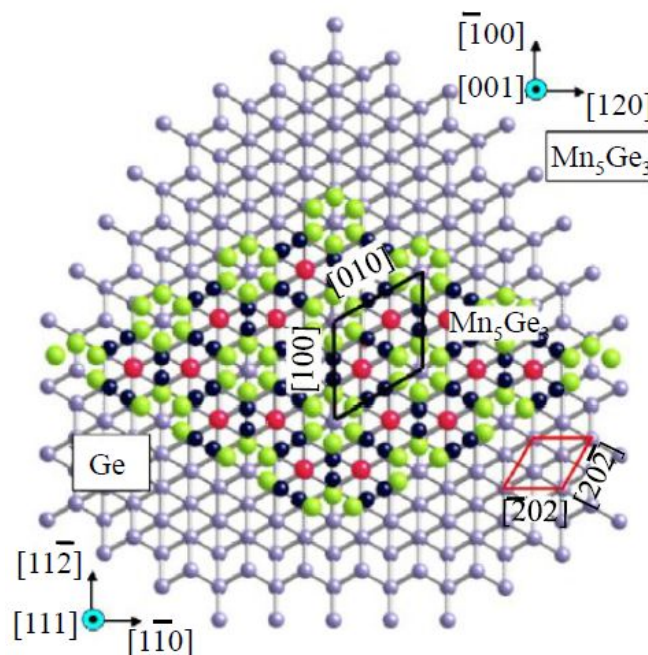


Fig. IV-3 : représentation schématique de Mn_5Ge_3 épitaxié sur Ge(111) avec le plan contenant Mn1 en surface [De Padova11]. Les grandes billes rouges représentent Mn1 de surface, les billes vertes et noires de taille moyenne indiquent les atomes Mn2 et Ge de la couche sous-jacente au plan Mn1. Le losange en trait rouge représente la cellule élémentaire du germanium ; celui en trait noir est la cellule élémentaire de Mn_5Ge_3 .

4.4 Spectroscopie des niveaux de cœur du germanium

4.4.1 Déplacement chimique des niveaux de cœur

L'énergie de liaison d'un électron d'un niveau de cœur est influencée par l'environnement chimique de l'atome qui le contient. Dans le solide, les orbitales des électrons les plus externes se recouvrent pour former des bandes. Les niveaux de cœur ont une extension spatiale faible, par conséquent ils ne se recouvrent pas. Un déplacement chimique est attendu lorsqu'un atome change de liaison dans le solide, en surface, ou en interface.

4.4.2 Photoémission des niveaux internes Ge 3d

Nous avons étudié par photoémission les niveaux de cœur Ge 3d de la surface Ge(111)-c(2x8) et d'un film Mn_5Ge_3 . Les spectres de photoémission ont été collectés avec l'angle de détection par rapport à la normale à la surface de l'échantillon $\theta = 75^\circ$ pour sonder les atomes de la surface, et en détection normale pour ceux du volume. La Fig. IV-4 montre les spectres Ge 3d obtenus pour le Mn_5Ge_3 (a) à $\theta = 75^\circ$ et (b) à $\theta = 0^\circ$ et celui du Ge(111) propre (c) à $\theta = 0^\circ$. L'échelle des énergies de liaison est calibrée par rapport au niveau d'énergie de liaison de la composante $3d_{3/2}$ de la contribution B du volume de Ge(111)-c(2x8).

Pour la décomposition des spectres (a) et (b) nous avons utilisé trois doublets constitués de fonction de Voigt avec les paramètres suivants : un couplage spin-orbite de 0,58 eV, un rapport d'intensité $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ de 1,5, une largeur de Lorentzienne de 0,18 eV (élargissement dû à la durée de vie), une largeur de Gaussienne de 0,30 eV pour tenir compte de l'élargissement instrumental. Nous avons supposé tous ces paramètres fixes durant le processus de décomposition sauf la position en énergie et l'intensité des doublets. Les trois doublets notés S1, S2 et S3 dans la Fig IV-4 constituent les contributions des atomes Ge de surface, des adatoms, et des atomes de reconstruction; B est la composante de volume. Ces résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Göthelid et al. [Göthelid93].

L'analyse du spectre Ge 3d des films Mn_5Ge_3 est réalisée en utilisant une fonction de type Doniach-Sunjic [Doniach70] avec un paramètre d'asymétrie de 0,09 pour tenir compte du caractère métallique de l'échantillon. A la différence des résultats obtenus par Sangaletti et al. [Sangaletti07], où un déplacement de 420 meV vers les basses énergies de liaison par rapport à la composante B de la surface propre a été observé, nous avons identifié deux composantes B* et S*. Ces composantes sont déplacées de 330 meV et 424 meV par rapport à B. Elles sont attribuées aux composantes de volume et de surface des films de Mn_5Ge_3 .

Dans le Tableau 1, nous résumons les valeurs des déplacements ΔE_l en énergie de liaison de Ge 3d dérivées de la procédure de décomposition pour les différentes composantes par rapport à la composante de volume du spectre de Ge(111).

4.5 Spectroscopie de photoélectrons des niveaux de cœur Mn 3s

Dans le cas des niveaux de cœur Mn 3s, lorsqu'un électron est éjecté, le spin de l'électron 3s restant peut se coupler parallèlement ou antiparallèlement avec le spin S de la couche 3d comme schématisé dans la Fig. IV-5. Il y a deux états finals avec le spin $(S - 1/2)$ et $(S + 1/2)$ séparés par l'énergie $\Delta E_{3s} = [(2S + 1)/5] G^2(3s, 3d)$ où $G^2(3s, 3d)$ est une intégrale d'échange de Slater. L'état avec le spin $(S + 1/2)$ a une énergie de liaison plus basse que l'état $(S - 1/2)$. [Fadley69, Fadley70].

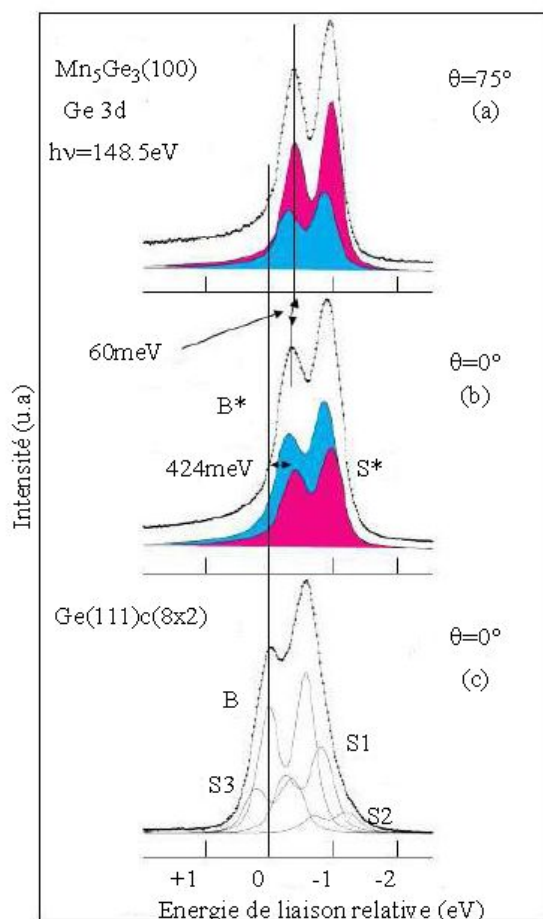


Fig. IV-4 : spectres Ge 3d d'un film de Mn_5Ge_3 enregistrés pour une direction d'émission d'électron de : (a) $\theta = 75^\circ$ par rapport à la normale à la surface et (b) $\theta = 0^\circ$; (c) spectre du Ge(111)-c(8x2)

échantillon	$\theta(^{\circ})$	pic	ΔE_1 (eV)
Ge(111)-c(2x8)	0	B	0
		S1	-0,260
		S2	-0,710
		S3	+0,200
Mn_5Ge_3 (001)	0	B*	-0,325
		S*	-0,424
Mn_5Ge_3 (001)	75	B*	-0,325
		S*	-0,424

Tableau 1 : déplacements ΔE_1 de Ge 3d

Les spectres de photoélectrons Mn 3s de Mn_5Ge_3 sont présentés dans la Fig. IV-6. Deux structures principales sont évidentes. Un pic intense pour lequel nous choisissons l'énergie de liaison zéro et un pic de faible intensité à l'énergie de liaison de 4,38 eV. Une telle séparation est typiquement rencontrée dans les composés Mn^{2+} (configuration $3d^5$). Elle a déjà été observée dans les études de spectroscopie de photoélectrons réalisées par Zeng et al. [Zeng04] sur Mn_5Ge_3 .

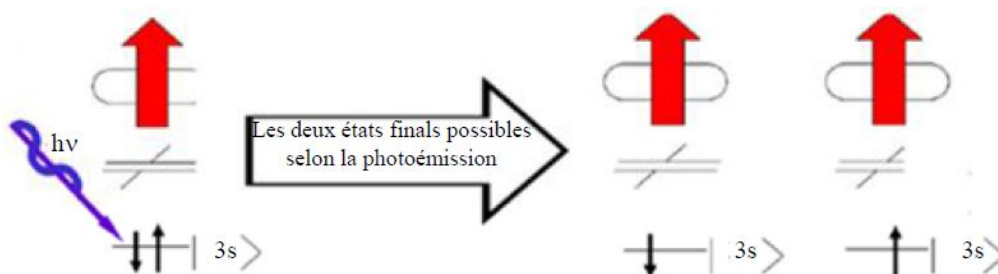


Fig. IV-5 : séparation en multiplet de l'état final dans le niveau de cœur des métaux de transition

Trois effets principaux sont à l'origine de la séparation en énergie ΔE_{3s} des pics Mn 3s des composés des métaux de transition : l'interaction d'échange, la redistribution des charges dans l'atome et le transfert de charge. Ici l'interaction d'échange joue le rôle principal dans l'interprétation des spectres des photoélectrons Mn 3s dans Mn_5Ge_3 .

Pour identifier les contributions de la surface, nous comparons des spectres enregistrés avec différents angles d'émission des électrons par rapport à la normale à la surface ($\theta = 0^\circ$): à $\theta = 60^\circ$ la sensibilité à la surface augmente. La décomposition des spectres fait apparaître deux doublets avec deux valeurs de ΔE_{3s} ; le pic principal est constitué de deux composantes. La paire avec la plus large séparation d'énergie (4,58 eV) est attribuée aux termes 7S et 5S de la configuration de l'état final $3s^1 3d^5$, et l'autre paire (3,70 eV de séparation) est attribuée aux termes 6D et 4D de la configuration de l'état final $3s^1 3d^4$. Nous observons aussi que la paire avec la plus petite séparation, c'est-à-dire celle correspondante à l'atome de Mn avec le moment magnétique le plus petit, donne un spectre avec une augmentation d'intensité quand les conditions de sensibilité de surface sont favorisées. Ceci suggère que l'atome de Mn1 (avec le moment magnétique plus faible, voir §1.4) est présent sur la couche superficielle des films de Mn_5Ge_3 , en accord avec les résultats des mesures de microscopie tunnel (voir § 1.2).

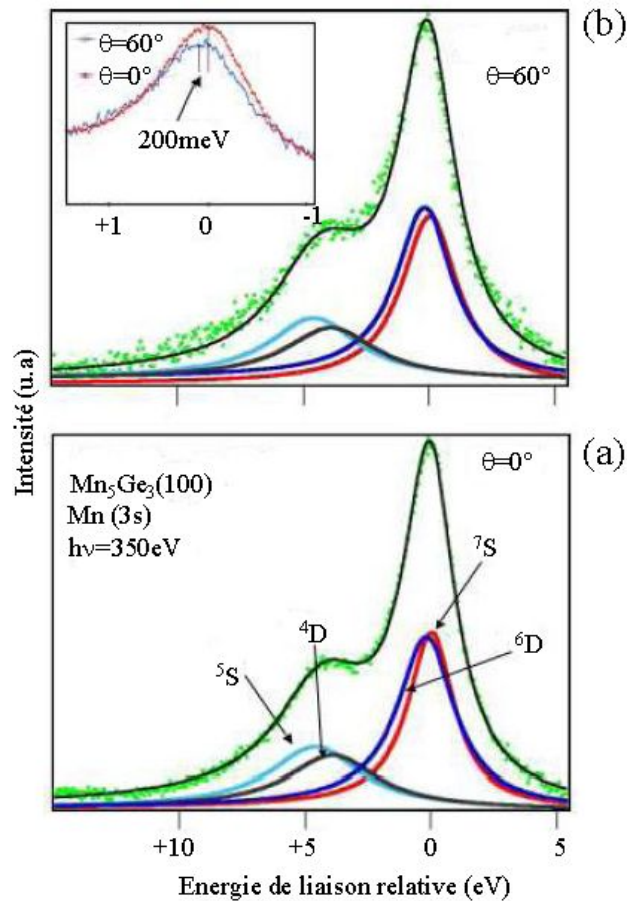


Fig. IV-6 : spectres Mn 3s de Mn_5Ge_3 à: (a) $\theta = 0^\circ$
(b) $\theta = 60^\circ$

4.6 Spectroscopie d'absorption

Pour confirmer la contraction dans le plan des films de Mn_5Ge_3 épitaxié sur $\text{Ge}(111)$ et trouver les distances interatomiques en dehors du plan, nous avons effectué des mesures EXAFS au seuil Mn K (6539 eV). Des mesures XMCD ont été aussi réalisées pour déterminer les propriétés magnétiques de notre échantillon.

4.6.1 EXAFS

Les mesures EXAFS ont été réalisées sur la ligne de lumière BM30B (FAME) du centre du rayonnement synchrotron à ESRF (Grenoble, France).

Tous les spectres EXAFS ont été enregistrés en mode fluorescence. L'avantage de ce mode de mesure est de minimiser le signal provenant du substrat de Ge. Pendant toute la durée de l'acquisition des données, l'échantillon était maintenu à froid pour réduire l'effet des vibrations thermiques sur les oscillations EXAFS.

La Fig. IV-7 montre le spectre d'absorption Mn K dans un film de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$. Sur ce spectre, on observe deux pics de Bragg (≈ 6900 et ≈ 7300 eV) indiqués par les deux flèches noires. Ces pics correspondent à des directions de diffraction bien définies. Ces pics peuvent perturber l'analyse des spectres ; d'où la nécessité de les éliminer pendant le traitement des données. Le mode de traitement du spectre est détaillé dans le § 4.6.1.3.

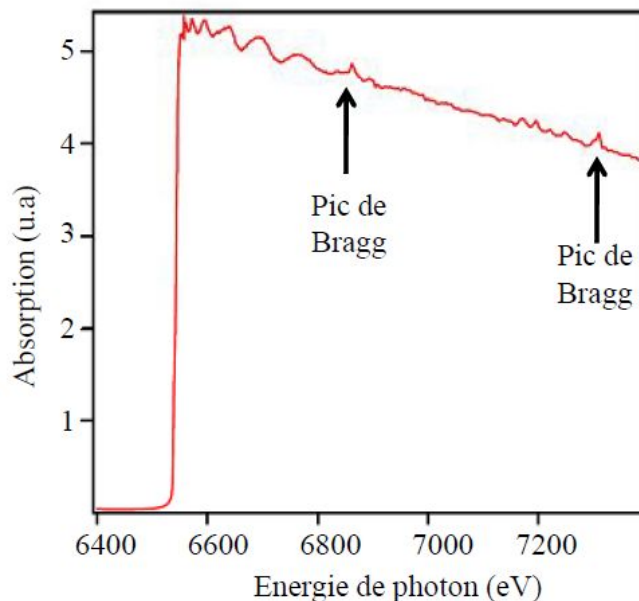


Fig. IV-7 : spectre d'absorption obtenu au seuil K de Mn dans Mn_5Ge_3

4.6.1.1 Rappel de la structure Mn_5Ge_3

Rappelons que Mn_5Ge_3 a une structure très complexe avec deux types de manganèse (Mn1 et Mn2) qui occupent des sites différents. Ces sites d'occupation correspondent aux positions 4d (Mn1) et 6g (Mn2) dans la notation de Wyckoff.

Le pourcentage d'occupation des sites de Mn s'établit comme suit : 40% des sites est occupé par les atomes de Mn1 et 60% par les atomes de Mn2. La Fig. IV-8 montre les deux types d'atomes de manganèse Mn1 et Mn2 ainsi que leur environnement local.

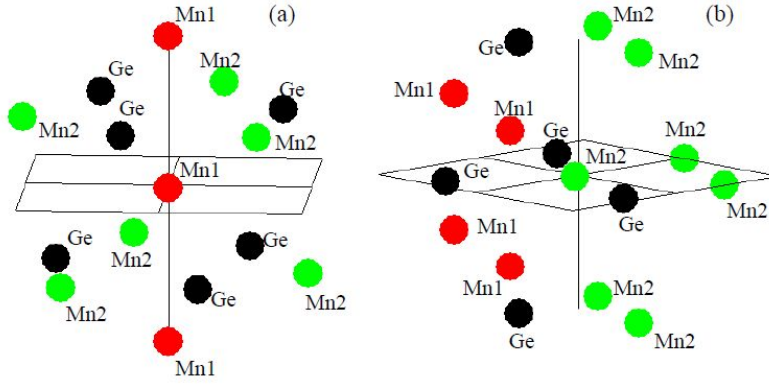


Fig. IV-8 : (a) Mn1 au centre et (b) Mn2 au centre

4.6.1.2 Utilisation de la polarisation de la lumière

La structure de Mn_5Ge_3 étant anisotrope, l'utilisation de la polarisation linéaire du rayonnement synchrotron nous permettra de favoriser la contribution de certaines liaisons dans le signal EXAFS.

En incidence normale, le vecteur champ électrique \vec{E} est dans le plan de la surface (111). La contribution au signal EXAFS des liaisons dans ce plan, ou proche, est maximum. Dans le cas de l'incidence rasante, le vecteur champ électrique \vec{E} est perpendiculaire à la surface; nous allons favoriser les liaisons perpendiculaires au plan (111). Ainsi, avec la direction de la polarisation de la lumière, nous pourrions confirmer la contraction des films de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ dans le plan en utilisant l'incidence normale. Quant à l'incidence rasante, elle nous renseignera sur les liaisons hors plan.

4.6.1.3 Soustraction du signal et transformée de Fourier (TF)

Plusieurs étapes sont nécessaires pour obtenir le signal EXAFS $\chi(k)$ à partir du spectre d'absorption. La première étape du traitement consiste à déterminer l'énergie E_0 du seuil d'absorption. Nous avons fixé l'énergie E_0 du seuil d'absorption à 6540 eV. La hauteur du seuil est mesurée, comme étant la hauteur de l'énergie du seuil entre deux droites représentant la pente du spectre avant et après le seuil d'absorption. L'absorption atomique est obtenue par une régression polynomiale (de degré 3 à 5) des oscillations après le seuil. Après soustraction de l'absorption atomique, le signal est normalisé au seuil

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0}$$

où μ_0 est le coefficient d'absorption atomique.

En procédant à un changement de variable en utilisant la relation qui lie l'énergie de l'électron libre à son vecteur d'onde

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

on convertit le signal EXAFS de l'espace des énergies à l'espace des k . Le signal $\chi(k)$ est ensuite pondéré en k ou k^2 , ce qui permet d'augmenter l'intensité des oscillations pour les grandes valeurs de k .

Une transformée de Fourier (TF) est ensuite faite sur une fenêtre de Hamming. Cette fenêtre permet de minimiser les effets de bords lors de la transformée de Fourier du signal ainsi obtenu. Le module de la TF représente les contributions des différentes couches de voisins.

4.6.1.4 Simulation, ajustement et discussion

Pour simuler les spectres d'EXAFS, nous avons utilisé le programme FEFF6. Ce programme permet d'obtenir les oscillations EXAFS à partir des coordonnées atomiques d'un cluster. Nous avons ajusté nos spectres expérimentaux aux coordonnées théoriques en considérant deux hypothèses sur la maille de Mn_5Ge_3 .

Première hypothèse : nous avons comparé nos spectres expérimentaux en supposant un cluster de Mn_5Ge_3 de rayon 5 Å avec des paramètres de maille normaux $a_{\text{hex}}=7,184$ Å et $c=5,053$ Å.

Deuxième hypothèse: nous avons comprimé la maille du cluster dans le plan pour tenir compte du désaccord de 3,5%. Ceci fait passer le paramètre a_{hex} de 7,184 Å à 6,919 Å. Après cette compression, pour garder le volume de la maille constant, nous l'avons dilaté dans la direction perpendiculaire au plan. Ainsi, le paramètre c passe de 5,053 Å à 5,447 Å, ce qui correspond à 8% de dilatation. Nous avons ensuite fait la comparaison de nos spectres expérimentaux avec la nouvelle maille ($a_{\text{hex}}=6,919$ Å et $c=5,447$ Å), en faisant varier c entre 5,053 Å et 5,447 Å.

Dans la Fig.IV-9, nous montrons les TF expérimentales obtenues sur le film mince de Mn_5Ge_3 dans le cas d'une incidence normale et rasante. L'observation des TF en incidence normale et rasante montre l'anisotropie structurale du Mn_5Ge_3 .

Pendant la simulation, nous avons ajusté les paramètres liés à la structure, à savoir, le nombre d'atomes, les distances interatomiques et le facteur de Debye-Waller. Dans la Fig. IV-10, nous montrons la comparaison entre simulations générés par le programme FEFF6 et les oscillations EXAFS extraites des spectres expérimentaux en incidence normale et en incidence rasante. Les spectres simulés sont calculés à partir du modèle décrit dans le § 4.6.1.4 (maille de Mn_5Ge_3 comprimée dans le plan et dilatée en dehors du plan). Dans le calcul, nous nous sommes intéressés uniquement à la couche des premiers voisins situés à une distance inférieure à 3,1 Å de l'atome absorbeur. Pour cela, nous avons défini un cluster d'un rayon de 5 Å et ensuite nous avons soustrait la contribution de tous les atomes qui se situaient à une distance supérieure à 3,1 Å.

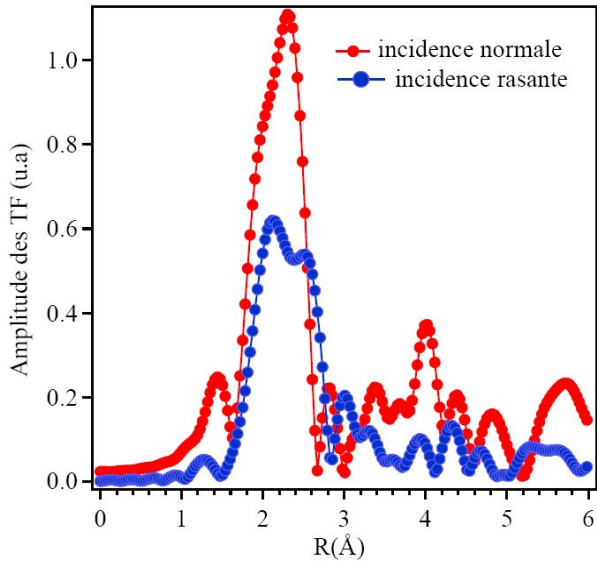


Fig. IV-9 : modules de la TF des spectres $k \cdot \chi(k)$ d'un échantillon Mn_5Ge_3 pour l'incidence normale (rouge) et rasante (bleu)

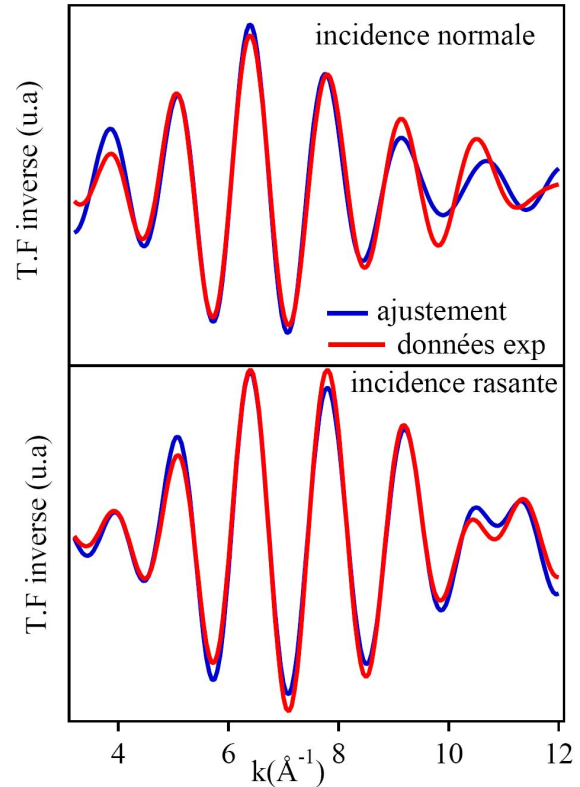


Fig. IV-10 : oscillation EXAFS, simulation et mesure : (a) en incidence normale; (b) en incidence rasante

Dans ce travail, nous nous sommes focalisé uniquement sur le pic de premier voisin. La contribution de la couche de premiers voisins est extraite du signal total par la TF inverse du premier pic de la TF des spectres EXAFS. La Fig. IV-11 et la Fig. IV-12 montrent la comparaison entre les TF expérimentales et la simulation par FEFF. Les résultats du calcul théorique sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

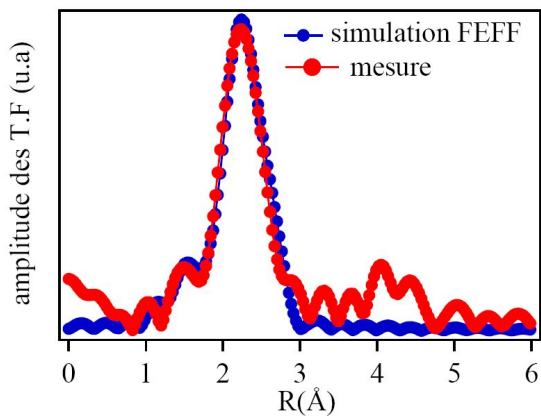


Fig. IV-11 : modules de la TF des spectres EXAFS $k^2 \cdot \chi(k)$ de Mn_5Ge_3 pour l'incidence normale des données expérimentale (rouge) et une simulation FEFF (bleu)

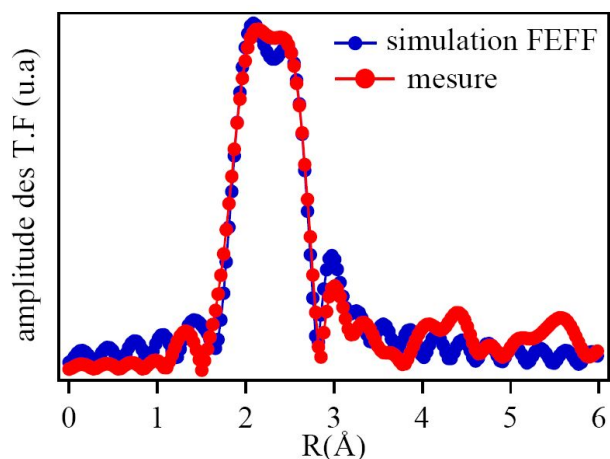


Fig. IV-12: modules de la TF des spectres EXAFS $k^2 \cdot \chi(k)$ de Mn_5Ge_3 pour l'incidence rasante des données expérimentales (rouge) et simulation FEFF (bleu)

Nous donnons dans le Tableau 2 les différents paramètres structuraux déduits de l'ajustement entre les spectres théoriques générés par FEFF et nos spectres expérimentaux.

	Mn1 (absorbeur)				$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ²)	Mn2 (absorbeur)				$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å ²)
		Distance (Å)					Distance (Å)			
	Nombre de voisins	R _{th}	R _{exp}	ΔR		Nombre de voisins	R _{th}	R _{exp}	ΔR	
Inc. normale	3Ge	2,52	2,44	0,06	60	2Mn1	3,01	2,92	0,08	70
	1Mn1	2,72	2,64			2Mn2	3,19	3,10		
	3Mn2	3,01	2,95			2Mn2	2,87	2,78		
						2Ge	2,39	2,30		
						1Ge	2,51	2,42		
						1Ge	2,93	2,84		
Inc. rasante	1Ge	2,52	2,44	0,08	70	1Ge	2,39	2,30	0,09	50
	1Mn1	2,72	2,64			1Ge	2,51	2,42		
	1Mn2	3,01	2,93			1Mn2	2,87	2,77		
						1Ge	2,93	2,83		
						1Mn1	3,01	2,92		
						1Mn2	3,19	3,09		

Tableau 2 : résultats des ajustements des TF inverses obtenus pour notre film de Mn_5Ge_3 .

R_{th} représente la distance théorique entre l'atome absorbeur et les atomes de la couche voisine,

R_{exp} la distance expérimentale et σ^2 représente le facteur de Debye-Waller.

Les différents ajustements montrent qu'en comparant les spectres expérimentaux avec la maille comprimée de 3,5% dans le plan et dilatée de 8% perpendiculairement au plan, les résultats sont meilleurs.

Cependant le fait que les distances interatomiques soient légèrement plus faibles a tendance à montrer que la dilatation perpendiculairement au plan est inférieure à 8%. Mais compte tenu de nos données expérimentales, nous ne pouvons donner de valeur plus précise.

Conclusion

Nous avons utilisé l'EXAFS pour déterminer l'environnement local du manganèse dans Mn_5Ge_3 . Les spectres ont été enregistrés en incidence normale et rasante pour analyser l'anisotropie du système.

Les résultats des simulations montrent que la maille de Mn_5Ge_3 est contractée de 2 - 3,5% dans la direction parallèle au plan (111) du Ge, confirmant ainsi l'épitaxie du film de Mn_5Ge_3 . Dans la direction perpendiculaire, la maille est dilatée.

4.6.2 Caractérisation magnétique de Mn_5Ge_3

4.6.2.1 XMCD

Les mesures XMCD ont été faites sur la ligne CASSIOPÉE du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL. La lumière polarisée circulairement est produite par un onduleur HU60. La résolution énergétique des photons est estimée à $\Delta E = 100$ meV. Un champ magnétique de 900 Gauss est appliqué parallèlement à la surface de l'échantillon. Les mesures ont été réalisées avec des photons qui ont un angle d'incidence de 45° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Tous les spectres ont été enregistrés en rémanence et l'échantillon était refroidi par de l'hélium liquide à la température de 30 K. Dans la Fig. IV-13 nous montrons en (a) deux spectres d'absorption Mn $L_{3,2}$ de Mn_5Ge_3 en rémanence pour les deux hélicités de la lumière. En (b) nous présentons la différence des deux spectres, le spectre XMCD. Nos résultats sont similaires à ceux trouvés par Hirai et al. [Hirai04] et par Sangaletti et al. [Sangaletti07]. Cependant il faut noter que pour les spectres d'absorption, nos résultats ne présentent pas de structure fine comme ceux obtenus par Hirai et al., ce qui est probablement dû à l'oxydation de leur échantillon. La comparaison avec les résultats obtenus par Sangaletti et al. montre que les spectres ont la même forme ; donc la structure magnétique de notre échantillon est correcte.

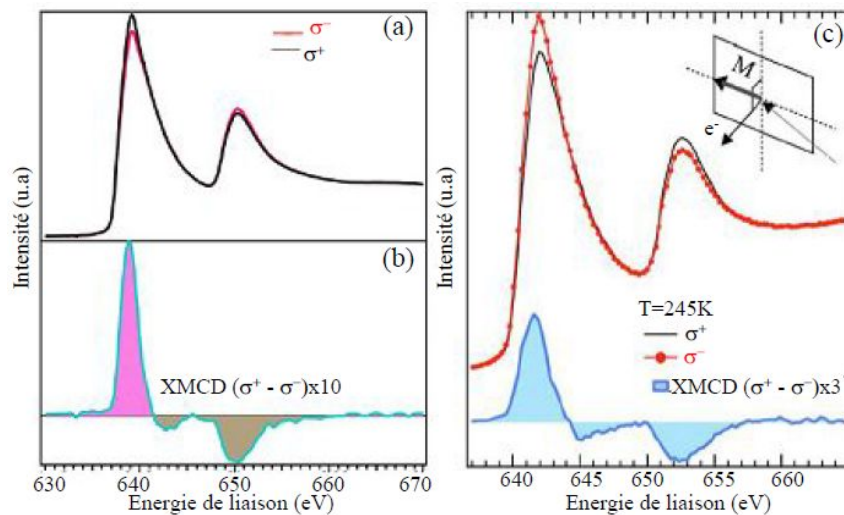


Fig. IV-13 : Mn_5Ge_3 (a) spectre XAS Mn $L_{2,3}$ et (b) spectre XMCD, (c) spectre obtenu par Sangaletti et al.[Sangaletti07]

4.6.2.2 Cycle d'hystérésis et aimantation à saturation

L'anisotropie magnétique se mesure en relevant la susceptibilité magnétique selon différentes directions de l'espace. Les cycles d'hystérésis des échantillons de Mn_5Ge_3 à 13 K et 315 K ont été mesurés par MOKE (Magneto-Optical Kerr Effect). Le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan des échantillons (géométrie longitudinale)[Fig. IV-14(a)]. Dans la Fig. IV-14(b), les cycles d'hystérésis ont été réalisés à température ambiante et le champ magnétique est appliqué perpendiculairement (géométrie polaire). Le zoom de la Fig. IV-14(a) révèle l'existence d'un signal d'hystérésis clair pour le champ magnétique parallèle à la surface de l'échantillon.

La valeur différente du signal d'hystérésis pour ces deux orientations indique que les films épitaxiés possèdent un axe d'aimantation facile parallèle à l'interface [Zeng04, Gunnella05], tandis que le composé massif Mn_5Ge_3 présente un axe de facile aimantation le long de l'axe c .

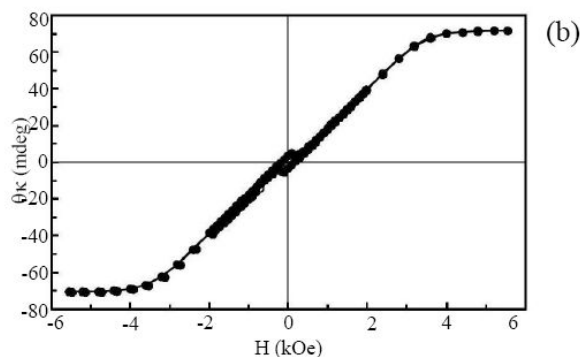
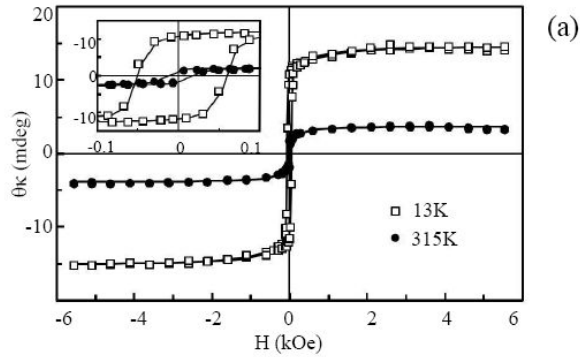


Fig. IV-14: Courbe d'hystérésis de Mn_5Ge_3 avec champ magnétique (a) parallèle à la surface et (b) perpendiculaire à la surface

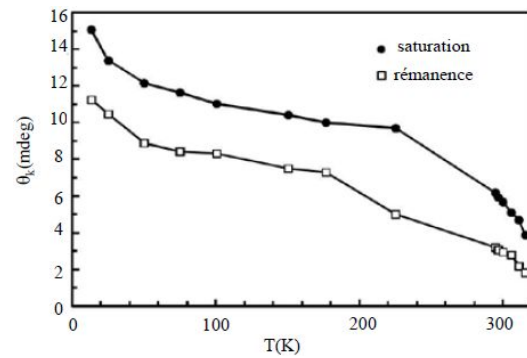


Fig. IV-15: Evolution de l'aimantation à saturation et en rémanence d'un film de Mn_5Ge_3 avec la température mesurée par MOKE

4.6.2.3 Effet de la température

La connaissance de l'évolution de l'aimantation avec la température permet la détermination de la température de Curie. Dans la Fig. IV-15, nous montrons l'évolution de l'aimantation à saturation (en MOKE) et l'évolution de l'aimantation en rémanence de Mn_5Ge_3 avec la température. Au cours des balayages en température, un champ magnétique est appliqué parallèlement à la surface de l'échantillon pour saturer l'aimantation. Ces mesures permettent d'estimer la température de Curie à 315 K. Ceci indique la bonne qualité des films Mn_5Ge_3 / Ge(111), la température de Curie de Mn_5Ge_3 massif étant comprise entre 296 et 320 K (voir Chap. I).

CHAPITRE V : Analyse des résultats d'ARPES

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la structure électronique de la bande de valence de films minces de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ d'une épaisseur d'environ 40 Å par photoémission résolue en angle (ARPES). Pour chaque série de mesures, les échantillons étaient préparés in situ par SPE (voir Chap. IV). La qualité cristalline et l'orientation des axes de symétrie étaient caractérisées par DEL. Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante dans un vide en bas de la gamme de 10^{-10} mbar. Nous avons travaillé avec une résolution expérimentale typique de 100 meV et une résolution angulaire de $0,15^\circ$.

5.1 Discussion qualitative des spectres

Pour l'enregistrement des spectres, nous avons utilisé un analyseur hémisphérique (Scienta R4000) avec un détecteur 2D pour les électrons photoémis (voir § 2.2). Les électrons sont détectés en fonction de leur énergie cinétique sur un axe et en fonction de l'angle d'émission θ sur l'axe perpendiculaire.

Les spectres ont d'abord été lissés pour éliminer le bruit et ensuite normalisés en intensité (dans la direction des énergies) en les divisant par leur intégrale.

Pour obtenir les spectres à l'émission normale, nous avons extrait des profils d'intensité autour de $\theta = 0^\circ$ en intégrant sur une largeur angulaire de $0,25^\circ$.

Dans la Fig. V-1, nous montrons une série de spectres en émission normale mesurés avec des énergies de photon comprises entre 14 eV et 94 eV à SOLEIL [Fig. V-1 (a)] et à MAX-lab [(Fig. V-1 (b))]. La variation de l'énergie de photon correspond à une variation de k_\perp , comme décrit dans le Chap. II. Ici k_\perp correspond à la ligne Γ -A dans l'espace réciproque [Fig. V-1 (c)].

Il est à noter que bien que les échantillons aient été préparés de la même manière dans les deux centres de rayonnement synchrotron, ils présentent une différence de forme. Ceci est un exemple concret de la difficulté de reproduire exactement les conditions de la préparation d'échantillons. A première vue, la différence est notable pour les spectres mesurés avec les énergies de photons approximativement entre 15 et 20 eV. Une analyse plus approfondie dans les paragraphes suivants montre que, contrairement à l'apparence, les caractéristiques principales des spectres sont parfaitement comparables. Les différences apparaissent surtout dans les intensités relatives des structures dans les spectres qu'on peut attribuer, par exemple, à une légère variation de la concentration de Mn ou une différence de l'épaisseur du film de Mn_5Ge_3 ce qui peut entraîner des variations des éléments de matrice dans le processus de photoémission. Ces observations pourraient probablement être reproduites dans un calcul exact du spectre de photoémission. Comme mentionné dans le Chap. III, ce genre de calcul est à l'heure actuelle difficilement faisable pour un système complexe comme Mn_5Ge_3 . Pour cette raison, nous avons utilisé dans notre interprétation un modèle simplifié basé sur le calcul de l'état fondamental.

Quelques remarques sur des structures particulières dans les spectres :

- Résonances

L'augmentation de l'intensité du pic qui se situe vers 6 eV en dessous du niveau de Fermi pour les énergies de photon autour de 29 eV est due à la transition résonante $3d-4p$ du germanium [cercle noir de la Fig. V-1 (a)] et à l'émission d'électron Auger Ge $3d-4p4p$ qui en est la conséquence. On observe aussi sur cette image une autre résonance autour de 47 eV,

indiquée par le cercle bleu sur la Fig. V-1 (a). Cette énergie correspond au seuil $3p$ de Mn, donc à la transition $3p-3d$ du manganèse et à l'émission d'électron Auger Mn $3p-3d3d$. Par conséquent, l'atténuation de l'intensité des pics A et B observée autour des énergies de photon 29 eV et de 47 eV est due à la normalisation des spectres.

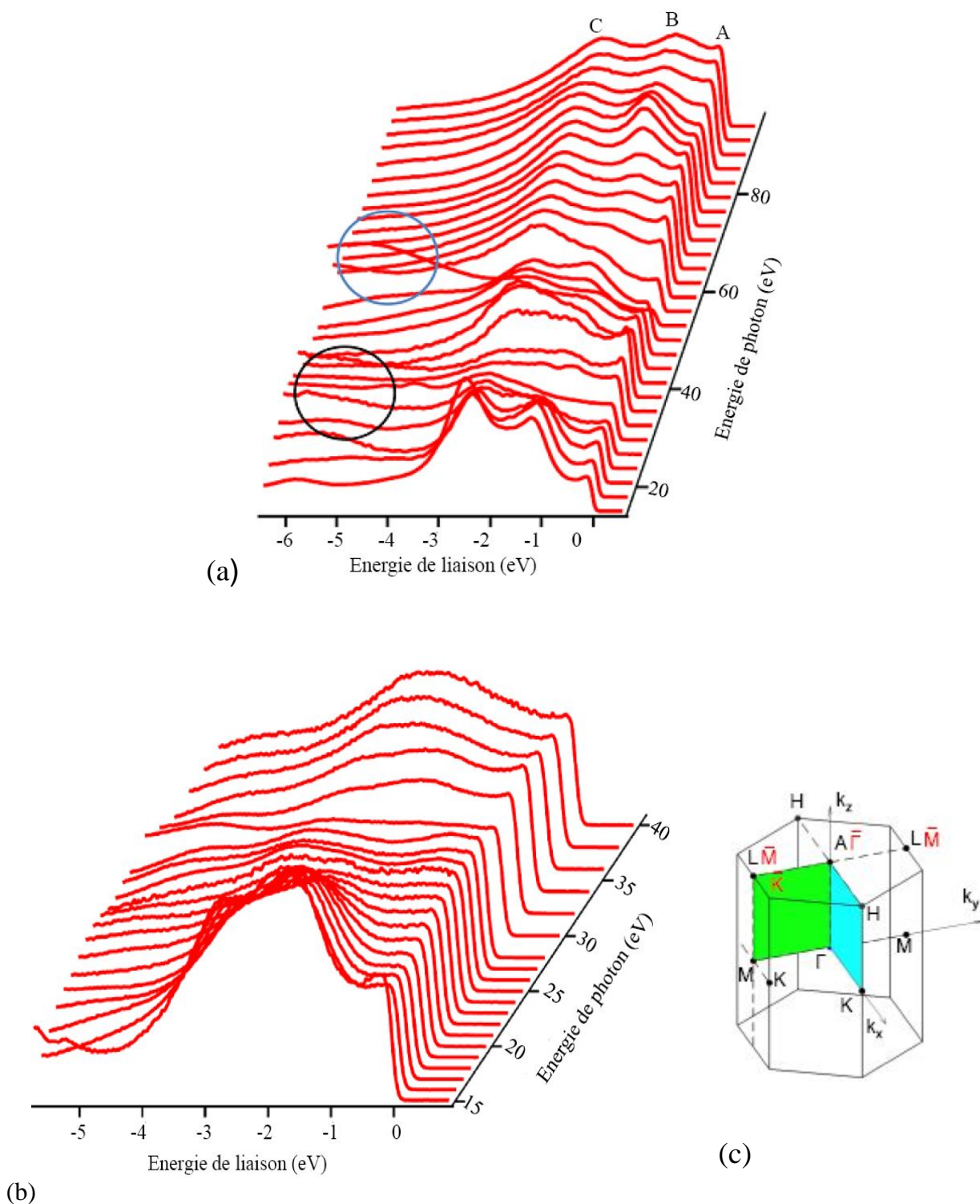


Fig. V-1 : spectres de la bande de valence de $Mn_5Ge_3(111)$ en émission normale (le long $\Gamma-A$) mesurés à SOLEIL (a) et à MAX-lab (b).
(c) Zone de Brillouin de Mn_5Ge_3 .

- Pics du second ordre

Pour une énergie de photon sélectionnée, le monochromateur peut générer aussi le second ordre en énergie. L'intensité du second ordre est en général faible, mais peut donner des effets indésirables notamment quand l'énergie cinétique des niveaux internes en deuxième ordre est la même que celle de la bande de valence. Dans nos mesures, nous observons l'apparition du second ordre de Ge $3d$ à partir de l'énergie de photon de 25 eV. Dans les images des spectres Ge $3d$ apparaissent sous la forme de deux bandes séparées de 0,6 eV, correspondant aux niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ qui ne dispersent pas en angle, comme tous les niveaux internes (voir Fig.V-2).

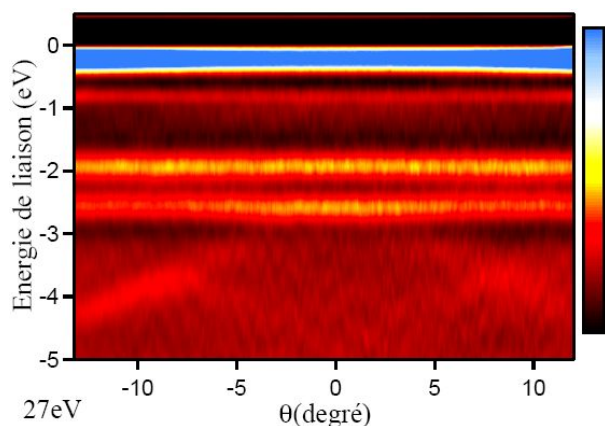


Fig. V-2: dérivée seconde du spectre de $Mn_5Ge_3(111)$ résolu en angle (dans la direction A-L) pour $h\nu = 27$ eV. La présence du second ordre du Ge $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ est mise en évidence par des pics non dispersifs aux énergies de liaison voisines de -2 ; et -2.6 eV.

La présence des résonances du Ge et du Mn ainsi que l'apparition du second ordre des niveaux internes Ge $3d$ rendent l'interprétation des spectres difficile entre $h\nu = 24$ eV et 52 eV. Nous nous sommes donc limité à l'intervalle $h\nu = 58 - 94$ eV, ce qui suffit pour une analyse complète, car cet intervalle couvre plus d'une zone de Brillouin.

- Comparaison avec la littérature

Comme mentionné dans le Chap. I, dans la littérature il n'y a que très peu de mesures en photoémission sur Mn_5Ge_3 . Les spectres publiés présentent trois structures [(voir Fig. I-9, Fig. I-10, Fig.I-11)] majeures dans la bande de valence, sans une dispersion prononcée, similairement à nos mesures. Ces structures sont dues à la contribution des électrons Mn $3d$. Dans certains cas ([Hirvonen11]) des états de surface sont identifiés, ce qui n'est pas visible dans nos mesures. On constate parfois aussi de petites différences dans la position en énergie des pics dans la bande de valence (par exemple avec [Dedkov09]). Ces différences peuvent provenir de la préparation des échantillons, comme nous l'avons constaté.

Nous allons décrire maintenant les structures dominantes dans les spectres.

Nous observons [Fig. V-1 (a) et (b)] trois structures principales dans la bande de valence, notées:

- A, au voisinage du niveau de Fermi,
- B, entre les énergies de liaison -0,8 eV et -1,5 eV,
- C, au voisinage de l'énergie de liaison -3 eV.

Les spectres en émission normale, mesurés avec des énergies de photons entre 56 et 96 eV et regroupés sous forme d'image, sont montrés dans la Fig.V-3 (a). On peut constater que les dispersions des structures sont faibles. Pour pouvoir faire une analyse plus précise, nous avons effectué la dérivée seconde par rapport à l'énergie de liaison, ce qui est présenté dans la Fig. V-3 (b). On observe une faible dispersion des pics B et C, alors que le pic A semble rester à l'énergie constante. Un examen plus détaillé du pic A montre une variation de l'intensité spectrale mesurée au niveau de Fermi [voir la Fig. V-3 (c)]. On peut clairement distinguer des maxima de l'intensité pour les énergies de photon ≈ 70 eV et ≈ 90 eV, ce qui

indique que des bandes traversent le niveau de Fermi dans les points k de l'espace réciproque correspondants à ces énergies.

Première comparaison avec la théorie

Pour une discussion de la bande de valence, nous utilisons les résultats du calcul DFT fait par A. Stroppa. Le calcul a été introduit dans le § 3.2.

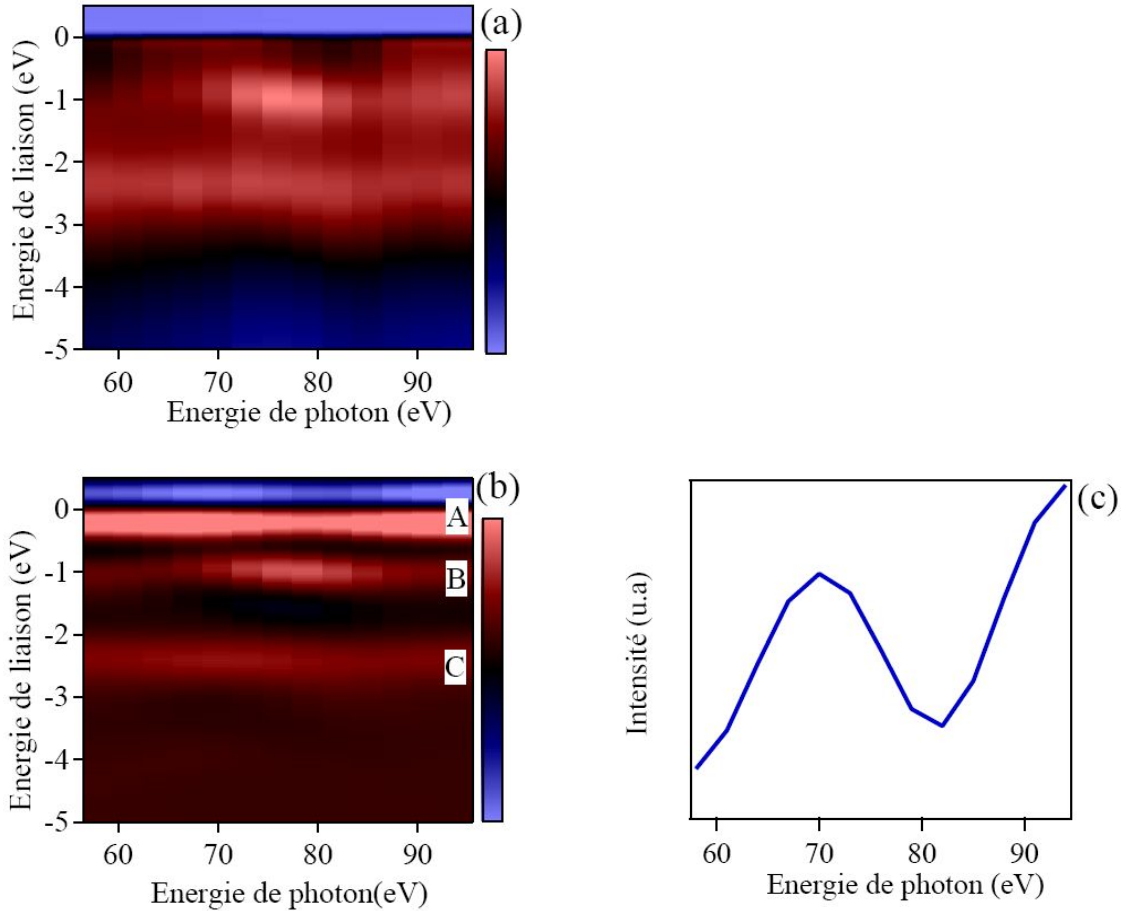


Fig. V-3 : (a) spectres en émission normale présentés en image d'intensité.
 (b) dérivée seconde de l'image (a).
 (c) intensité spectrale mesurée au niveau de Fermi dans l'image (a).

D'après le calcul, la contribution majeure des bandes $3d$ de Mn est attendue entre le niveau de Fermi et l'énergie de liaison de $\approx -3,5$ eV. Les bandes $s-p$ de germanium sont localisées à plus haute énergie de liaison. Cette configuration est qualitativement bien reproduite dans les spectres. A cause de la grande section efficace des bandes Mn $3d$, on observe une forte intensité spectrale à partir du niveau de Fermi jusqu'à l'énergie de liaison de ≈ -3 eV [Fig. V-1 (a) et (b)]. Dans cette gamme d'énergie, le calcul le long de la direction ΓA montre une structure de bandes très complexe avec une faible dispersion, ce qui est typique des bandes localisées [Fig. V-4 (a) et (b)]. Du point de vue expérimental, il s'avère impossible de résoudre des bandes individuellement.

Dans la Fig. V-4 (a) et (b), nous montrons la structure de bandes calculée le long de la ligne ΓA respectivement pour les électrons majoritaires et minoritaires. La dispersion un peu plus prononcée est observée seulement dans une région étroite entre le niveau de Fermi et l'énergie de liaison de ≈ -0.7 eV. Ici sont localisés des états qui résultent de l'hybridation entre les électrons $3d$ de Mn1 and Mn2 et aussi entre les électrons Mn $3d$ et Ge $4p$. Le calcul montre trois bandes de spin majoritaire qui traversent le niveau de Fermi approximativement au

milieu de la ligne ΓA [(Fig. V-4 (a))]. Dans cette région on devrait donc observer en photoémission des pics clairement marqués. Ceci peut être constaté dans une certaine mesure, comme montré dans les Figs. V-1 (a) et (b). Cependant, il est surprenant que ces pics soient superposés à une intensité non négligeable qui se retrouve partout au niveau de Fermi et dans tous les spectres obtenus. Nous allons la voir non seulement dans la direction k_{\perp} mais aussi en k_{\parallel} . La persistance de cette intensité a été mentionnée dans les travaux récents de Hirvonen et al. [Hirvonen11] où les spectres ont été enregistrés en photoémission résolue en angle avec la seule énergie de photon (21 eV). De même, cette intensité existe dans autres composés de Mn, comme, par exemple, MnSb [Rader98].

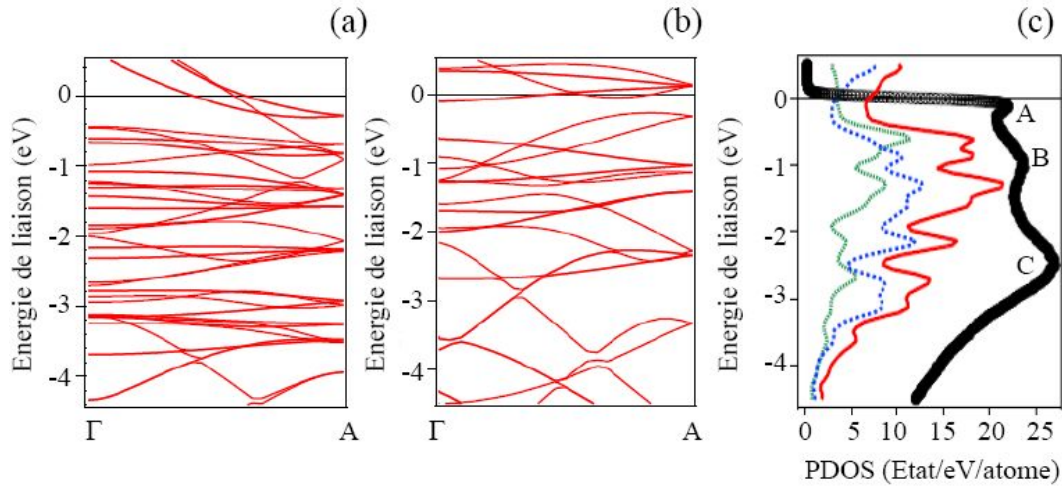


Fig. V-4 : structure de bandes calculée pour le spin majoritaire (a) et minoritaire (b).
(c) Densités d'état $3d$ calculés pour Mn1 (vert) et Mn2 (bleu). La densité totale des électrons Mn $3d$ est montrée en rouge et en noir le spectre mesuré en émission normale avec des photons de 64 eV

Le fait que cette intensité ne disparaît nulle part peut être interprété par trois contributions majeures:

i) la dispersion très faible des bandes de spin minoritaire proche du niveau de Fermi [(Fig. V-4 (b))]. On s'attend donc à une contribution homogène de ces bandes le long de la ligne ΓA .

ii) un apport d'intensité des états de surface dont l'éventuelle existence ne peut être explicitement prouvée dans le cas de notre expérience. La présence des états de surface dans la structure de Mn_5Ge_3 a été mentionnée dans les travaux de Hirvonen et al. [Hirvonen11].

iii) des effets de corrélation d'électrons qui peuvent avoir plusieurs origines, et qui peuvent participer à la dispersion du poids spectral de photoémission dans une grande partie de la zone de Brillouin. Un de ces effets de corrélation, l'effet d'élargissement de k_{\perp} , constitue une propriété intrinsèque des systèmes 3D tel que Mn_5Ge_3 . Comme discuté (§ 3.3), l'extension de la fonction d'onde de l'état final de photoémission à l'intérieur du cristal est limitée par le libre parcours moyen λ du photoélectron qui est de l'ordre de quelques angströms. L'effet d'élargissement du k_{\perp} de l'électron dans le solide près de la surface, résulte de l'incertitude intrinsèque du vecteur d'onde perpendiculaire à la surface k_{\perp} . Cet effet d'élargissement peut s'étendre à quelques dixièmes de la zone de Brillouin [Krempasky08, Strocov03] et entraîner une distorsion significative du signal de photoémission à partir des bandes avec dispersion en k_{\perp} , et apporter une intensité de photoémission au niveau de Fermi bien que cela ne soit prévu par aucune présence de bande.

D'autres effets de corrélation sont susceptibles d'exister dans notre système. Le couplage entre les électrons et le réseau cristallin (les phonons ou les polarons) ou les modes collectifs des spins d'électrons (les magnons), jouent un rôle très important dans le comportement du

solide [Alexandrov07]. Mn_5Ge_3 étant un matériau magnétique, le mode de couplage avec les magnons a été identifié récemment par la spectroscopie infra-rouge [Dordevic09]. Leur énergie d'interaction est estimée à 60 meV. Les polarons ou, quand le spin d'électron est impliqué, les polarons de spin, peuvent générer des couplages beaucoup plus forts susceptibles de modifier l'énergie des photoélectrons. A notre connaissance, jusqu'à présent il n'y a pas de publication qui rapporte la présence de polarons (polarons de spin) dans Mn_5Ge_3 .

Comme déjà mentionné, la dispersion en énergie la plus prononcée est observée pour le pic B. A ces énergies de liaison, les électrons Mn 3d sont les seuls à pouvoir contribuer aux spectres. En même temps, comme le montre le calcul, leur dispersion est faible. Ceci justifie de faire, en première approximation, la comparaison entre la densité d'états partielle (PDOS) et un spectre de photoémission résolu en angle. Dans le cadre de cette approximation, nous montrons dans la Fig. V-4 (c) les PDOS 3d de Mn1 et Mn2 comparées à un spectre typique de photoémission ($h\nu = 64$ eV). Plus généralement, cette comparaison permet de mieux comprendre la correspondance entre les pics A, B et C et les densités d'états respectives. Le pic B résulte essentiellement de l'interaction entre les électrons 3d de Mn1 et Mn2 et le pic C est constitué majoritairement des électrons Mn2 3d.

A ce point, il est important de rappeler que dans la structure de Mn_5Ge_3 , les atomes Mn1 sont entourés de 6 voisins Ge tandis que les atomes Mn2 sont entourés seulement de 5 voisins de Ge. Or les orbitales p dispersent plus que les orbitales d , et ceci entraîne, par le biais de l'hybridation, une dispersion plus forte pour les électrons 3d de Mn1 que pour les électrons 3d de Mn2. Donc le fait que le pic B disperse plus que le pic C peut être expliqué par la contribution plus importante des électrons Mn1 3d.

5.2 Emission normale : détermination du potentiel interne

L'observation de la dispersion en émission normale permet de trouver la correspondance entre l'énergie de photon et la position dans la zone de Brillouin en utilisant le modèle d'électron libre dans l'état photoexcité à l'intérieur du cristal. Comme discuté dans le paragraphe précédent, la variation périodique de la dispersion du pic B ou la variation de l'intensité spectrale mesuré au niveau de Fermi nous donnent l'information sur les points de symétrie A et Γ . La correspondance exacte entre l'énergie du photon et la localisation dans la zone du Brillouin, c'est-à-dire l'attribution de la position des points Γ et A demande une comparaison avec le calcul.

L'identification des points Γ et A est étroitement liée à la détermination de la valeur du potentiel interne V_0 en utilisant les relations suivantes :

- pour le point Γ :

$$nk_{\perp BZ} = 0,512\sqrt{E_c + V_0' + \Phi}$$

où n est un nombre entier, $k_{\perp BZ}$ est l'étendue de la zone de Brillouin dans la direction mesurée (direction cristallographique c), E_c est l'énergie cinétique de l'électron, V_0' représente le potentiel interne mesuré par rapport au niveau de Fermi, donc $V_0 = V_0' + \Phi$, Φ étant le travail de sortie ;

- pour le point A :

$$(n + \frac{1}{2})k_{\perp BZ} = 0,512\sqrt{E_c + V_0' + \Phi}.$$

Utilisant ces formules nous trouvons $V_0' = 12,4$ eV. Il est à remarquer que cette valeur est différente de celle publiée par Dedkov et al. [Dedkov09] qui ont proposé une valeur de V_0' comprise entre 3 et 4 eV. Leur estimation est intuitive, sans une mesure de dispersion en émission normale.

Avec ce potentiel interne les points Γ correspondent à $h\nu = 40,7$ eV et 82 eV et les points A à $h\nu = 59,9$ eV et 24,5 eV. Ces valeurs sont valables pour les électrons du niveau de Fermi.

5.3 Comparaison avec des spectres simulés

Une fois le potentiel interne déterminé, il est essentiel de comparer les spectres mesurés avec le calcul. Nous rappelons, qu'à l'heure actuelle le calcul du spectre de photoémission pour un système compliqué, comme l'est Mn_5Ge_3 , est très difficile. Peu de groupes de théoriciens au niveau mondial peuvent le faire. Comme nous l'avons discuté en § 3.3, nous avons fait la simulation de la photoémission à partir de la structure de bandes électroniques, à l'état fondamental, calculée par A. Stroppa.

- points de haute symétrie Γ et A

Dans la Fig. V-3 (a), nous montrons les résultats d'une convolution de l'état fondamental avec une lorentzienne (en bleu) et avec une distribution gaussienne (en noir) et le spectre mesuré (en rouge) pour l'énergie de photons $h\nu = 40$ eV, identifié comme très proche au point Γ dans l'espace réciproque. Les structures A, B et C sont bien reproduites par les simulations. Que les intensités relatives soient différentes n'est pas étonnant car nous avons entièrement ignoré les éléments de matrice de transition dans notre simulation.

Dans la Fig. V-4 (b), nous montrons la même simulation pour le point A. La mesure est faite avec l'énergie $h\nu = 61$ eV. Ici l'accord semble moins bon, surtout pour la structure A, pour les structures B et C, l'accord est satisfaisant.

Les spectres des points A et Γ sont très similaires: Une confirmation de l'attribution des deux points aux énergies de photons sera obtenue à l'aide des spectres hors normale le long des directions ΓM et AL .

- lignes de haute symétrie ΓM et AL

Afin d'obtenir une meilleure confirmation de la correspondance entre les énergies de photons et les points Γ et A, nous allons comparer les dispersions le long des lignes de haute symétrie ΓM et AL .

Avant les mesures, la surface de l'échantillon a été alignée en utilisant la figure de diffraction d'électrons lents.

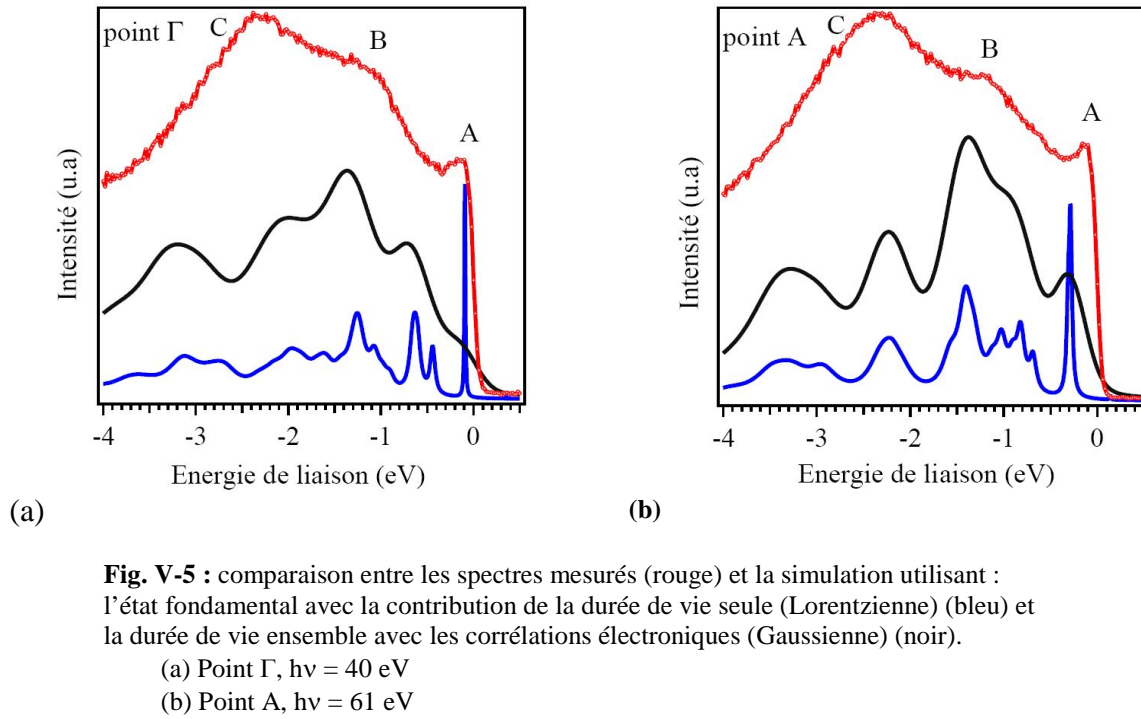


Fig. V-5 : comparaison entre les spectres mesurés (rouge) et la simulation utilisant : l'état fondamental avec la contribution de la durée de vie seule (Lorentzienne) (bleu) et la durée de vie ensemble avec les corrélations électroniques (Gaussienne) (noir).

Dans la Fig. V-6 (α) (a) nous montrons la dérivée seconde du spectre d'ARPES suivant la ligne ΓM de la zone de Brillouin. Cette ligne correspond approximativement à l'énergie de photon de 41 eV. Pour $\theta = 0^\circ$, nous mesurons le point Γ_{003} . A l'angle $\theta = 16,5^\circ$, le bord de la zone de Brillouin est atteint, mais nous ne sommes pas exactement au point M pour cette énergie de photon, comme illustré dans la Fig. V-6 (γ). Pour y être, il faudrait augmenter l'énergie de photon à $h\nu = 43,5$ eV. Cependant notre erreur de 2,6% en k peut être considéré comme négligeable, vu la faible dispersion.

Dans la Fig. V-6 (α) (b), nous montrons les bandes d'états électroniques calculées et convoluées avec une Lorentzienne représentant la durée de vie de l'état excité.

Dans la Fig. V-6 (α) (c), les corrélations électroniques ont été ajoutées par la convolution supplémentaire avec une Gaussienne (FWHM=400 meV).

La Fig. V-6 (β) montre la même comparaison le long de la direction AL. Le spectre a été mesuré avec $h\nu = 24$ eV. Ici s'applique la même remarque concernant la trajectoire décrite dans l'espace des k utilisant l'énergie de photons fixe [(voir la Fig. V-6 (γ))]. L'erreur dans ce cas est de 5% en k , ce qui peut toujours être considéré comme négligeable.

Dans les deux comparaisons, les structures périodiques des spectres expérimentaux sont reproduites par les calculs avec certains détails étonnants si la zone proche du niveau de Fermi est exclue. Le bon accord entre l'expérience et la théorie nous donne la confirmation supplémentaire du bon choix des points A et Γ .

- ARPES dans le plan $\Gamma A H K$

Nous avons effectué des mesures et les simulations aussi dans le plan $\Gamma A H K$ (voir la Fig. V-1 (c)).

Dans la Fig. V-7 nous montrons la dispersion des états électroniques dans la direction AH [Fig. V-7 (α)] et ΓK [Fig. V-7 (β)] de la zone de Brillouin. Nous montrons : en (a) la dérivée seconde du spectre mesuré, en (b) les bandes d'états électroniques calculées et convoluées avec une Lorentzienne représentant la durée de vie de l'état excité et en (c) les corrélations électroniques ont été ajoutées par la convolution supplémentaire avec une Gaussienne (FWHM=400 meV).

De nouveau, on peut constater un bon accord entre l'expérience et la théorie.

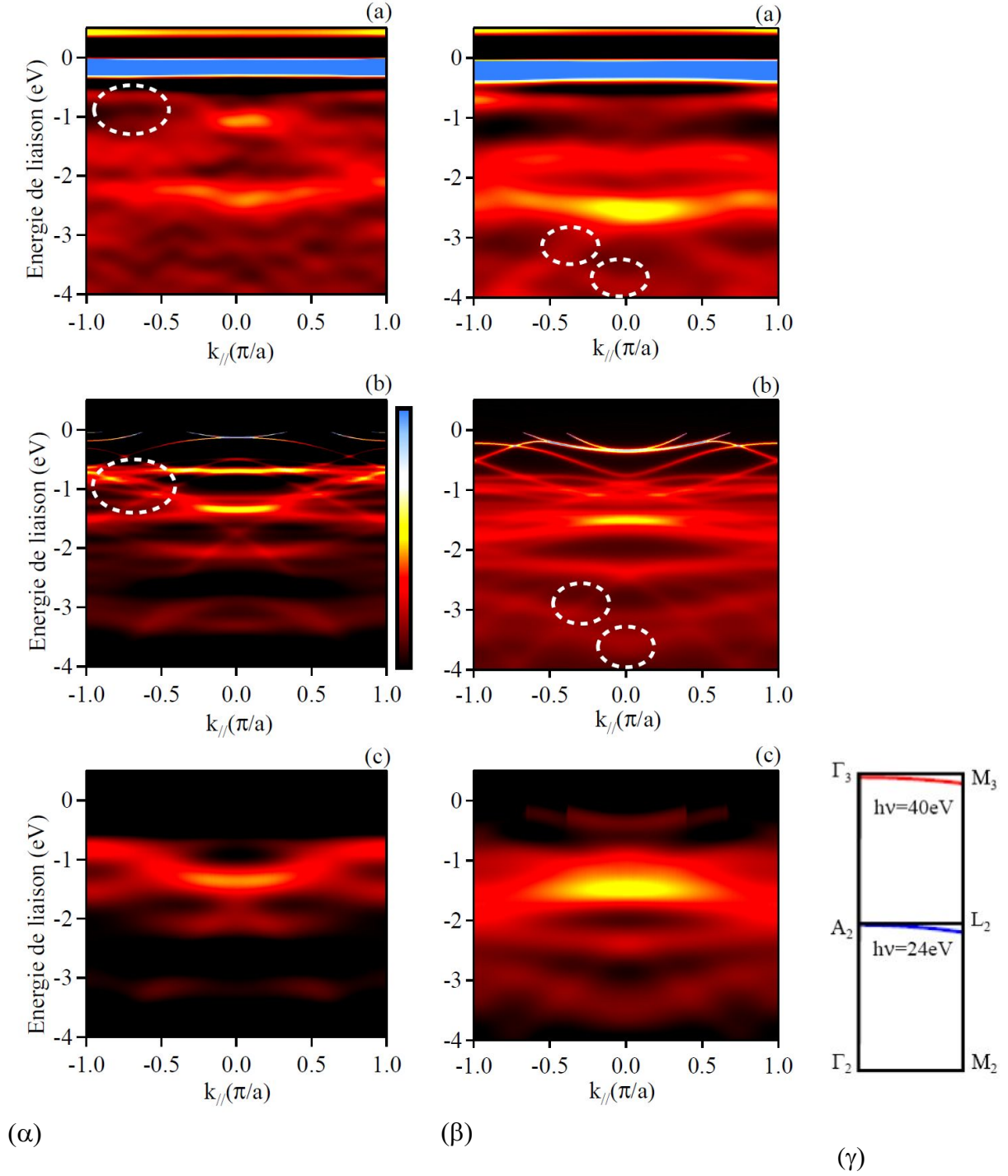


Fig. V-6 : spectres mesurés et la simulation dans la direction :

(α) ΓM ; (β) AL :

(a) la dérivée seconde des spectres, ΓM : $h\nu = 41\text{ eV}$ et AL : $h\nu = 24\text{ eV}$,

(b) simulation de la durée de vie seule (Lorentzienne),

(c) simulation de la durée de vie et des corrélations électroniques (Gaussienne);

(γ) trajectoires suivies dans l'espace k lors des mesures hors normale utilisant des énergies de photon fixes.

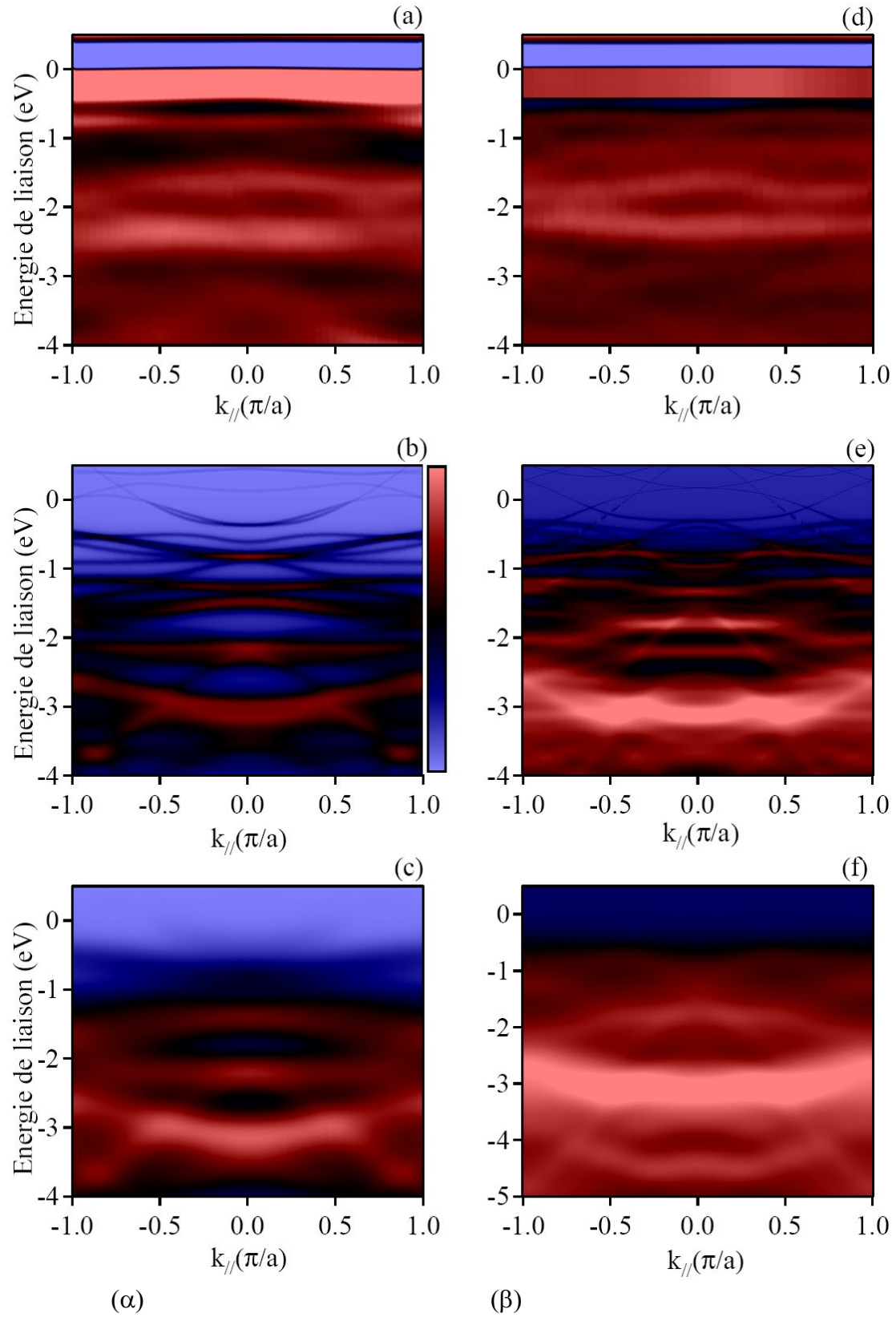


Fig. V-7 : spectres mesurés et la simulation dans la direction :

(α) AH ; (β) GK :

(a) dérivée seconde des spectres, AH : $h\nu = 24$ eV et GK : $h\nu = 41$ eV,

(b) simulation de la durée de vie seule (Lorentzienne),

(c) simulation de la durée de vie et des corrélations électroniques (Gaussienne)

Les comparaisons effectuées entre nos mesures et la simulation, d'abord pour les points de haute symétrie (Γ , A), puis le long des différentes directions de haute symétrie (ΓM , AL , ΓH , AK) montrent un accord très satisfaisant et confirment notre choix des points A et Γ ainsi que celui du potentiel interne V_0 .

- Surfaces iso-énergie

ARPES est une technique expérimentale permettant de déterminer la surface de Fermi. En effet, la spectroscopie de photoémission résolue en angle fournit directement l'image d'une surface de Fermi si l'intensité de photoémission intégrée sur un petit intervalle d'énergie de liaison centré au niveau de Fermi est représentée en fonction de l'angle d'émission et de l'énergie de photon par exemple [Santoni91, Avila99]. La surface de Fermi contient des informations clés sur les propriétés électriques, magnétiques, optiques et thermiques des matériaux. D'une façon fondamentale, la mesure de la surface de Fermi représente une vérification cruciale des calculs de la structure électronique.

Nos mesures en photoémission résolue en angle sont directement utilisables pour construire la surface de Fermi ou des surfaces iso-énergie expérimentales. Pour la construction de chaque surface, l'intensité de photoémission est intégrée sur un intervalle d'énergies de liaison de 150 meV. Toutes les simulations montrées par la suite incluent les deux contributions, la durée de vie de l'état excité (Lorentzienne) et les corrélations électroniques (Gaussienne). Nous avons utilisé les mêmes paramètres numériques que précédemment.

Dans la Fig. V-8, nous montrons en (a) la surface de Fermi simulée et en (b) la mesure. Les structures dans les deux images de la Fig. V-8 ne correspondent que peu. En fait, comme nous l'avons déjà discuté, le pic A qui se trouve au voisinage de Fermi, n'est pas très bien reproduit par la simulation. Nous avons énuméré des mécanismes susceptibles d'apporter des modifications qui ne sont pas prévus dans notre simulation simplifiée. Notamment, nous avons mentionné l'existence d'éventuels états de surface qui modifieraient la surface de Fermi. Nos expériences n'apportent pas de preuves directes sur l'existence des états de surface, mais la difficulté de simuler la surface de Fermi pourrait être une preuve indirecte de leur présence.

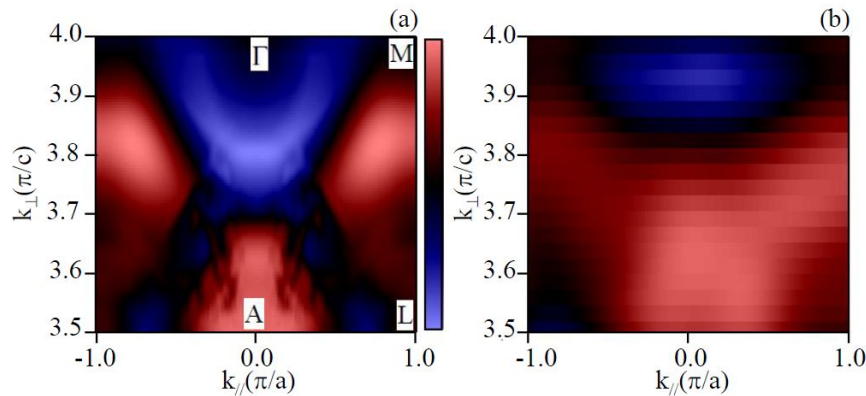


Fig. V-8 : surface de Fermi simulée (a) et mesurée (b) dans le plan ΓALM

D'autres surfaces iso-énergie, centrées par exemple, sur le pic B ou le pic C, représentent le même pouvoir test des calculs que la surface de Fermi.

Dans les Fig. V-9 et V-10, nous comparons les plans iso-énergie pour les mesures dans le plan ΓALM et dans les Fig. V-11 et V-12 les mêmes comparaisons pour le plan ΓAHK .

Dans toutes ces figures, on trouve un bon accord global avec la théorie. Tenant compte du fait que nous avons simulé la photoémission à partir des bandes calculées, (avec un modèle très simple), nous pouvons conclure que nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec les

calculs. Ceci est la preuve de la validité de la description de la structure électronique de Mn_5Ge_3 par des calculs de bandes DFT du volume. Nous pouvons aussi dire qu'une éventuelle présence d'état de surface est faible.

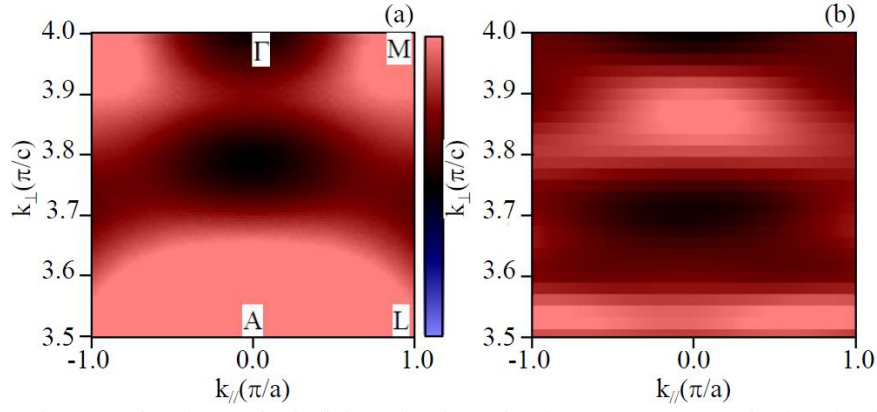


Fig. V-9 : surface iso-énergie à l'énergie de liaison du pic B simulée (a) et mesurée (b) dans le plan ΓALM

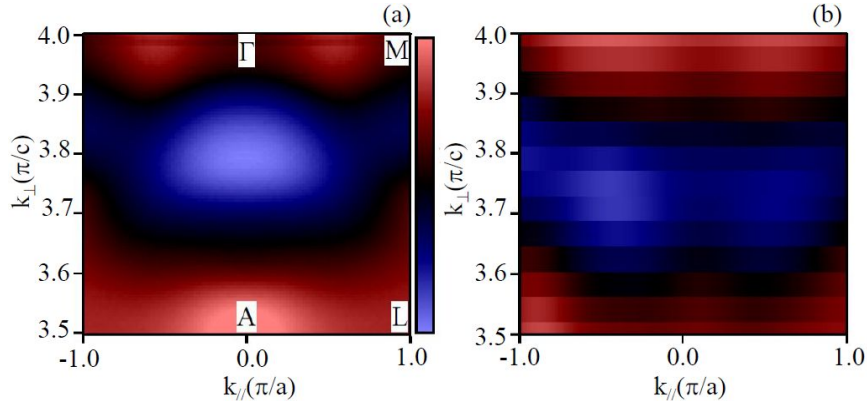


Fig. V-10 : surface iso-énergie à l'énergie de liaison du pic C simulée (a) et mesurée (b) dans le plan ΓALM

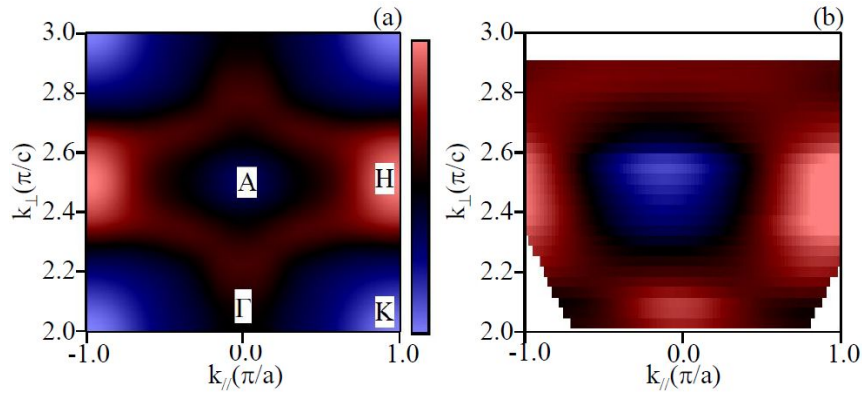


Fig. V-11 : surface iso-énergie à l'énergie de liaison du pic B simulée (a) et mesurée (b) dans le plan ΓAHK

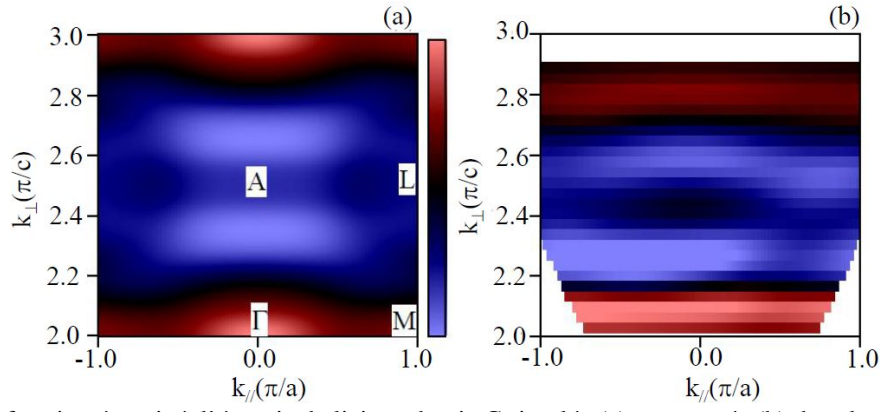


Fig. V-12 : surface iso-énergie à l'énergie de liaison du pic C simulée (a) et mesurée (b) dans le plan Γ AHK

Conclusion

La comparaison de nos mesures de photoémission résolue en angle dans les directions de symétrie du réseau réciproque de Mn_5Ge_3 avec une simulation simple de la photoémission à partir d'un calcul de bandes donne un accord très satisfaisant.

Ce que la simulation ne reproduit pas est la forte intensité au niveau de Fermi partout dans l'espace k . Nous expliquons cet écart par la présence d'effets de corrélations électron-phonon, l'élargissement k_{\perp} et l'éventuelle présence d'états de surface. Il faut aussi rappeler que la simulation ne tient pas compte des éléments de matrice de transition dans le processus de photoémission. C'est pourquoi nous ne sommes pas limités uniquement à la comparaison de la surface de Fermi avec la simulation, mais nous avons élargi notre discussion à d'autres surfaces iso-énergie. Le bon accord entre les surfaces iso-énergie mesurées et simulées pour les pics B et C dans deux plans de symétrie constitue une preuve très critique de la validité des calculs de structure de bandes pour Mn_5Ge_3 .

CHAPITRE VI : Photoémission angulaire résolue en spin

Dans ce chapitre, nous discutons la polarisation de spin de la bande de valence de $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ mesurée par photoémission résolue en spin. Dans la Fig. VI-1, nous montrons les points de l'espace k pour lesquels nous avons mesuré les spectres résolus en spin. Il est à noter que la valeur du potentiel interne a été déterminée en tenant compte aussi des mesures résolues en spin afin de donner la meilleure cohérence possible entre les mesures et les calculs.

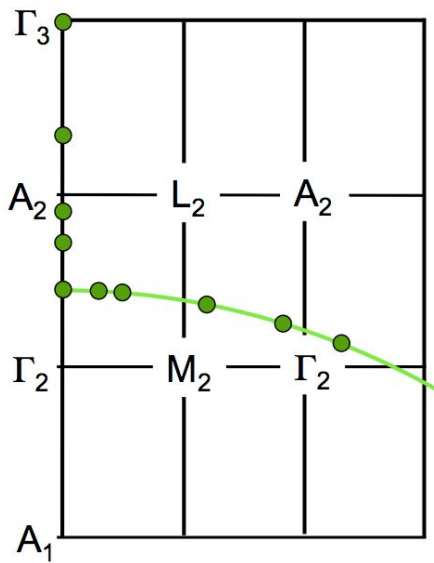


Fig. VI-1 : points k mesurés

$h\nu$ (eV)	$k_{\perp} = 0,512\sqrt{h\nu + V_0}$ (\AA^{-1})	k_{\perp} (π/c)
17	2,78	4,47
21	2,96	4,76
23	3,05	4,9
30	3,33	5,36
40	3,71	5,96

Tableau 3 : k_{\perp} pour les énergies de photon utilisées

6.1 Détails expérimentaux

Les échantillons ont été préparés et caractérisés in situ dans la chambre de préparation de la ligne CASSIOPEE du centre de rayonnement synchrotron SOLEIL (voir Chapitre IV).

Pour obtenir une bonne statistique avec le détecteur de Mott, nous avons travaillé avec une résolution en énergie du spectromètre de seulement 100 meV. L'échantillon est aimanté in situ avec un champ magnétique de 900 Gauss parallèle à la surface dans la direction $[100]$ de Mn_5Ge_3 . Les mesures de photoémission ont été réalisées en rémanence à la température de 30-40 K avec un système de refroidissement de l'échantillon à l'hélium liquide. Tous les spectres ont été enregistrés avec un angle d'acceptance de $\pm 1,8^\circ$. Pour éliminer l'asymétrie expérimentale, nous avons mesuré les spectres pour deux directions opposées de l'aimantation. La configuration expérimentale utilisée conduit à la détermination de deux composantes du vecteur de polarisation de spin (dans le plan de l'échantillon comme montré dans la Fig. II-13) pendant la même acquisition de données.

6.2 Emission normale

Dans la Fig. VI-2, nous montrons la carte de dépendance en énergie de la polarisation de spin le long de la direction ΓA obtenue par simulation. Les lignes en rouge correspondent aux points k_{\perp} mesurés et indiqués dans la Fig. VI.1. Dans le Tableau 3, nous donnons les énergies de photon utilisées et la position des points k_{\perp} correspondants.

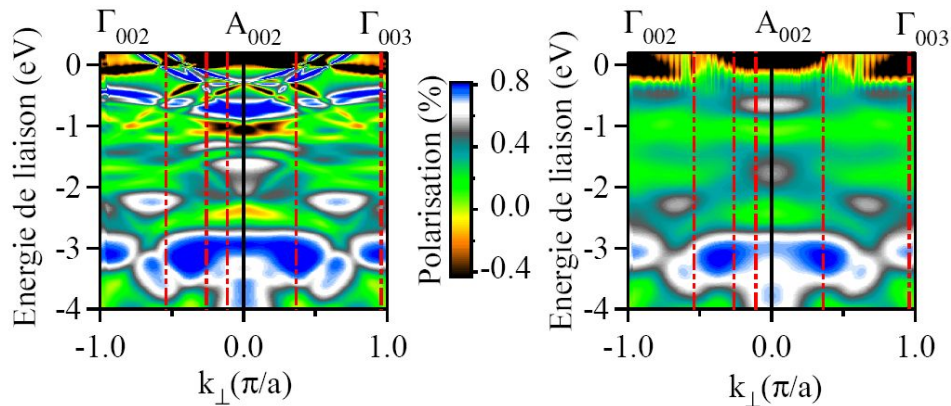


Fig. VI-2 : (a) carte de la polarisation selon la simulation avec une fonction de Lorentz, (b) polarisation selon la simulation avec distribution de Lorentz et de Gauss (FWHM = 400meV) ; les lignes en rouge correspondent à la position des points k mesurés $h\nu = 17$ eV, 21 eV, 23 eV, 30 eV et 40 eV

Dans la suite, nous discuterons plus en détail les spectres enregistrés à l'énergie de photon de 21 eV parce que, pour cette énergie, d'autres mesures résolues en spin ont été publiées. Ensuite nous présenterons et discuterons les autres spectres avec une discussion de l'ensemble. Comme montré dans la Fig. VI-1 et le Tableau 1, $h\nu = 21$ eV correspond à $k_{\perp} = 4,76 \pi/c$.

Nous montrons dans la Fig. VI-3 (a) le spectre intégré en spin et dans la Fig. VI-3 (b) les deux composantes du vecteur polarisation (parallèle et perpendiculaire au champ magnétique comme illustré dans la Fig. II-13). La composante mesurée par la paire de détecteurs parallèles au champ magnétique est nulle, ce qui nous confirme que nous n'avons ni de moment magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon ni de précession de spin d'électron entre photoémission et détection. Nous avons toujours vérifié que sa valeur était zéro. Dans la Fig. VI-3 (c), nous présentons les spectres résolus en spin déduits de la polarisation et du spectre intégré en spin comme expliqué dans le § 2.5.

Dans le spectre des spins minoritaires, le pic au voisinage du niveau de Fermi est plus fin que dans le spectre des spins majoritaires. On observe en plus d'autres structures à 1,2 eV, à 1,9 eV et à 2,4 eV d'énergie de liaison. Ces structures n'ont pas d'homologue dans le spectre des spins majoritaires.

Comme discuté pour la photoémission résolue en angle dans le Chapitre V, en première approximation, l'origine des structures observées dans les spectres des spins majoritaires et minoritaires peut être expliquée par la densité des états électroniques de Mn1, Mn2 et Ge. Du point de vue de ces densités, les structures qui apparaissent à 0,1 eV et 0,3 eV proviennent essentiellement de la contribution des états 3d de Mn1. Par contre celles qui sont observées à 1,2 eV et 1,9 eV sont attribuées à l'interaction Mn1-Mn2. Pour les structures à 2,4 eV et 2,6 eV les états sont associés aux interactions Mn1-Mn1 et Mn2-Mn2 [Picozzi04].

Dans la Fig. VI-4, nous montrons la comparaison de la polarisation de spin mesurée avec celles calculées à partir des densités d'états $3d$ de Mn1 (en bleu), de Mn2 (en vert) et la somme (en noir). On observe une grande similitude d'allure des structures. Cette similitude nous a permis d'avoir une idée sur les régions de contribution des différents atomes de Mn à la polarisation de spin. C'est ainsi que, dans l'intervalle d'énergie de liaison compris entre 0 et -0,8 eV, la polarisation provient essentiellement des atomes de Mn1.

Pour les énergies de liaison comprises entre -1,8 eV et -0,8 eV, la polarisation provient des états de Mn1 et Mn2.

Pour les énergies de liaison comprise entre -3,5 eV et -2 eV, la polarisation provient majoritairement des états $3d$ des atomes Mn2.

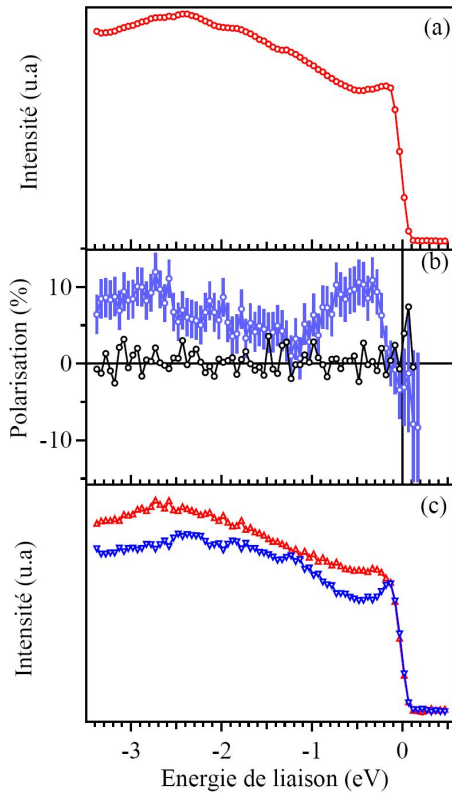


Fig. VI-3 : (a) spectres de photoélectrons de la bande de valence de Mn_5Ge_3 ($h\nu = 21$ eV) intégrés en angle et en spin, (b) la polarisation de spin et (c) spectres résolus en spin

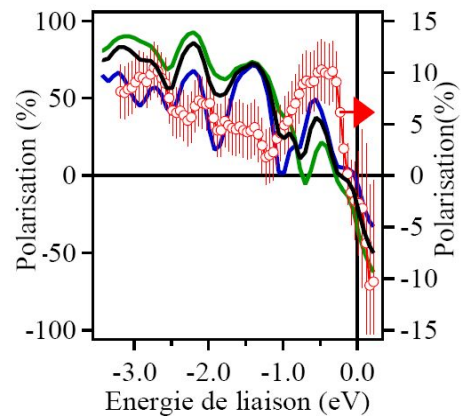


Fig. VI-4 : polarisation en spin, mesure et calcul à partir de la densité d'états des atomes de Mn1 (bleu), Mn2 (vert) et la somme (noir)

Ce résultat est en accord avec le calcul de la densité d'états [Picozzzi04] indiquant que les atomes de Mn1 contribuent principalement au signal de XMCD dans l'intervalle d'énergie de liaison compris entre le niveau de Fermi et -2 eV.

Sangaletti et al. [Sangaletti07] ont trouvé du dichroïsme en photoémission dans la zone proche du niveau de Fermi qu'ils ont attribué à la contribution de Mn1. D'après ces résultats, nous pouvons dire que la polarisation obtenue dans cette zone est majoritairement due à la contribution des atomes de Mn1. Dans cette région, la polarisation présente deux maxima qui se situent vers -0,7 eV et -1,5 eV. Ceci est en accord avec la densité des états de Mn1 qui présente des pics à ces énergies de liaison.

La Fig. VI-3(b) montre une variation de la polarisation mesurée en fonction de l'énergie de liaison. Cette polarisation est de l'ordre de -5% au niveau de Fermi; elle atteint une valeur maximale de 14% autour de 0,5 eV en dessous du niveau de Fermi.

Dans la plupart des points k étudiés, la polarisation est négative autour du niveau de Fermi et positive dans la région d'énergie de liaison $-1 \text{ eV} \leq E_b \leq -0,2 \text{ eV}$ et en dessous de $-1,8 \text{ eV}$.

Le signe de la polarisation de spin peut qualitativement être très bien expliqué par les bandes calculées (Fig. VI-5), qui montrent une bande de spin minoritaire qui longe avec une pente très faible le niveau de Fermi, qu'elle traverse à peu près au milieu entre les points Γ et A, et une deuxième bande qui traverse deux fois le niveau de Fermi près de A tout en restant très proche ($< 0,03 \text{ eV}$) du niveau de Fermi. Ces deux bandes sont responsables d'une polarisation négative au niveau de Fermi, ce qui est bien confirmé par notre résultat. Aux énergies de liaison plus élevées, la densité des bandes est plus élevée pour le spin majoritaire que pour le spin minoritaire, donnant lieu à une polarisation positive.

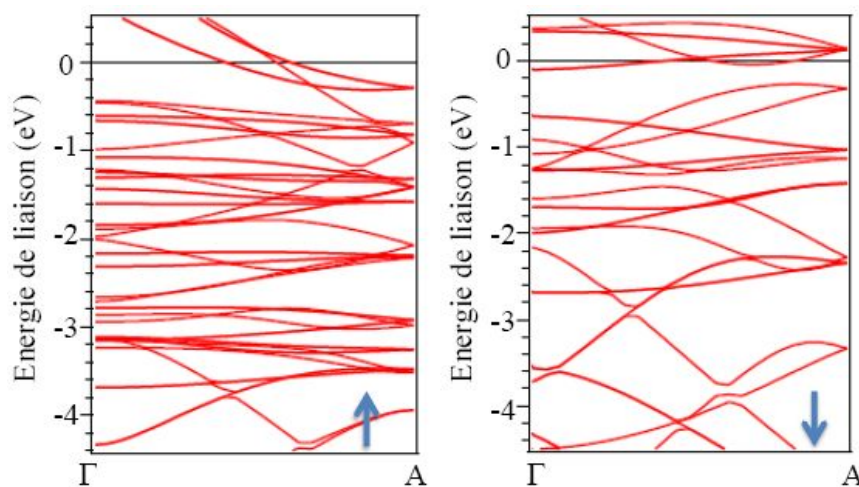


Fig. VI-5 : structure de bandes calculée

Pour une discussion plus quantitative, nous allons comparer nos résultats expérimentaux avec nos simulations sur la base des calculs LDA (voir Chapitre III).

Dans la Fig. VI-6, nous montrons les spectres de la polarisation mesurée et simulée. En (a) et en (b), nous avons respectivement la polarisation brute mesurée et la polarisation simulée avec une fonction de Lorentz. Le spectre en (c) représente le lissage du spectre (a) et (d) montre la simulation avec une Lorentzienne avant une fonction Gaussienne. L'accord entre (c) et (d) est satisfaisant: la position des quatre structures dans la polarisation et le passage des valeurs positives aux valeurs négatives à 200 meV en dessous du niveau de Fermi sont en accord avec la simulation.

Cependant, la polarisation mesurée est environ 4 à 5 fois plus faible que celle issue de la simulation. Nous pouvons expliquer qualitativement cet écart par les influences suivantes :

- nos échantillons en rémanence ne sont pas magnétiquement saturés (voir courbe dans la Fig. IV-15); à ceci peut s'ajouter l'intensité insuffisante du champ aimantant disponible dans la chambre expérimentale qui est dédiée à la photoémission et non spécifiquement aux mesures du dichroïsme magnétique; le facteur 2,7 constaté entre le dichroïsme que nous mesurons et celui calculé par Picozzi et al. [Picozzi04] pourrait être expliqué par ces facteurs.
- De plus, dans les expériences de photoémission, la présence d'une couche non magnétique à la surface de l'échantillon pourrait contribuer à la réduction de la polarisation. On propose un

modèle simple d'une monocouche magnétiquement morte à la surface et nous estimons le libre parcours moyen des électrons de l'ordre de 10 \AA , c'est-à-dire égal à trois monocouches. En utilisant le modèle présenté au paragraphe 2.6, on constate que cette couche apporte 33% du signal de photoémission. Ceci signifie qu'il faut multiplier la polarisation mesurée par un facteur 1,5 pour obtenir la polarisation d'un échantillon idéal.

Le produit de ces deux facteurs nous donne l'ordre de grandeur de l'écart entre la mesure et la simulation.

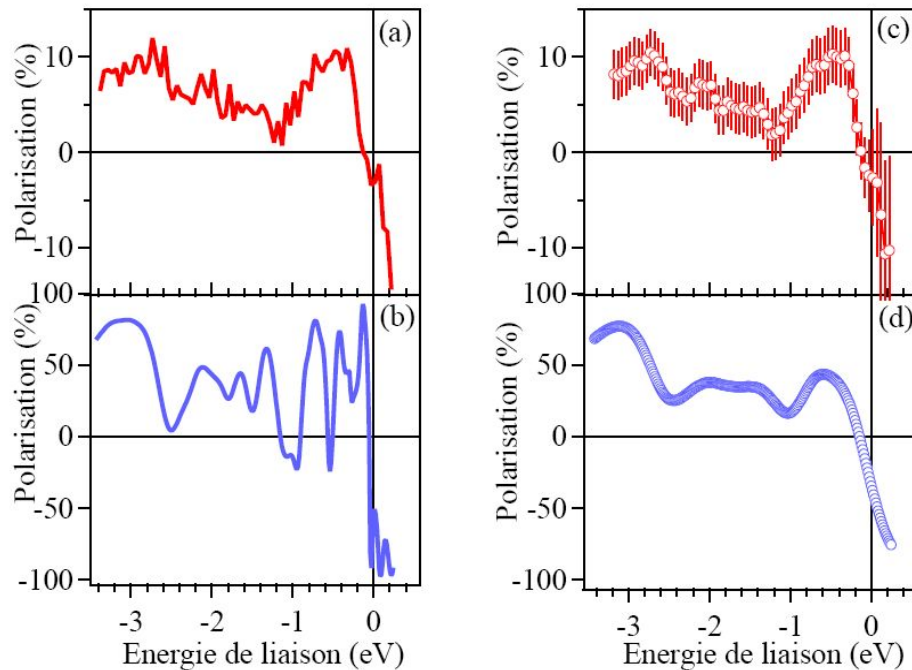


Fig. VI-6 : comparaison entre mesure et calcul de la polarisation en spin à $h\nu = 21 \text{ eV}$. (a) le spectre brut mesuré, (b) montre le spectre simulé avec une Lorentzienne, (c) le lissage du spectre (a) et (d) simulation avec une Lorentzienne et une Gaussienne.

La combinaison de ces deux facteurs issus de la non saturation et de l'atténuation du signal par une éventuelle couche non magnétique entraîne une réduction de la polarisation mesurée d'un facteur 5,3.

La présence d'une couche non-magnétique à la surface réduit également le signal XMCD mesuré. La mesure XMCD portant sur une épaisseur de 40 \AA environ, l'influence de la couche non magnétique est plus faible que pour la photoémission et correspond au facteur 1,1 avec lequel il faut multiplier le signal XMCD pour obtenir le signal sans couche non-magnétique.

Dedkov et al. [Dedkov09] ont aussi mesuré la polarisation de la bande de valence par photoémission résolue en spin avec la raie He I (21 eV) d'une lampe UV: la polarisation publiée n'est pas négative au niveau de Fermi [Fig. VI-7(b)]. On retrouve bien la présence de quatre pics avec un déplacement de l'ordre de $0,3 \text{ eV}$ vers le niveau de Fermi. La différence est notable surtout pour la structure au niveau de Fermi où on n'observe pas le changement de signe de la polarisation. Les travaux de Dedkov et al. ont été effectués en photoémission intégrée sur une ouverture angulaire de $\pm 6^\circ$.

Pour voir l'influence de l'ouverture angulaire plus grande, nous avons calculé la polarisation après une simulation de la photoémission intégrée sur un angle de $\pm 6^\circ$. Le spectre de

polarisation obtenu [Fig. VI-7(a)] est quasiment identique au spectre obtenu pour une ouverture angulaire de $\pm 1,8^\circ$. On trouve une polarisation négative au niveau de Fermi contrairement aux résultats de Dedkov.

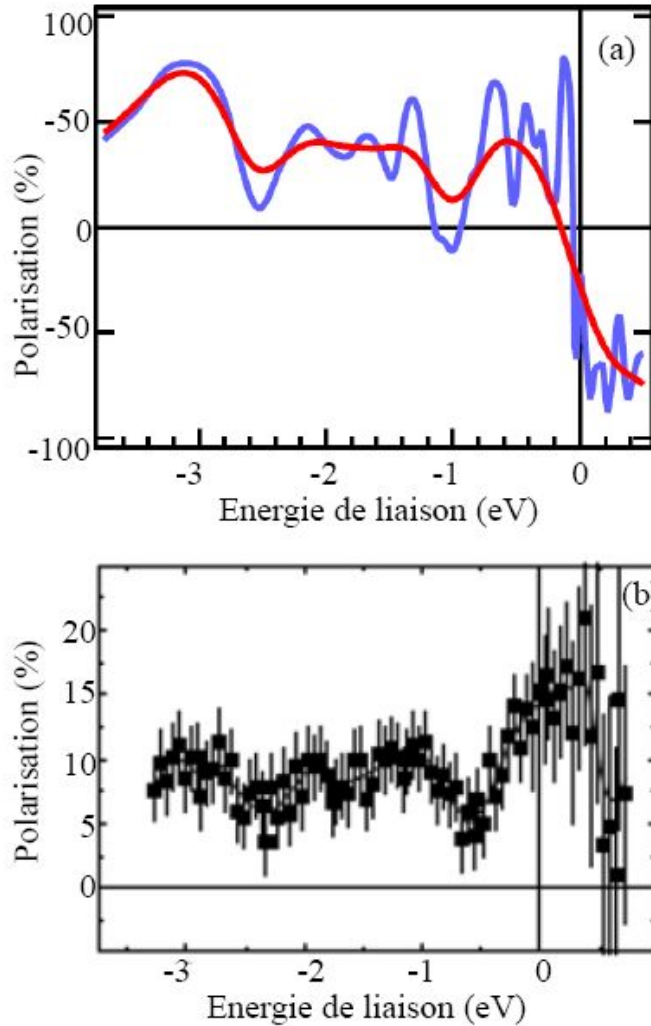


Fig. VI-7 : polarisation simulée, (a) avec une Lorentzienne uniquement (bleu) et Lorentzienne et une Gaussienne (rouge) avec intégration sur $\Delta\theta = \pm 6^\circ$ (b) polarisation mesurée par Dedkov et al. [Dedkov09]

Discutons à présent les résultats obtenus pour les autres points k_\perp . Les Figs. VI-8 - VI-11 montrent les mesures de la polarisation de spin à 17 eV, 23 eV, 30 eV et 40 eV et la simulation correspondante.

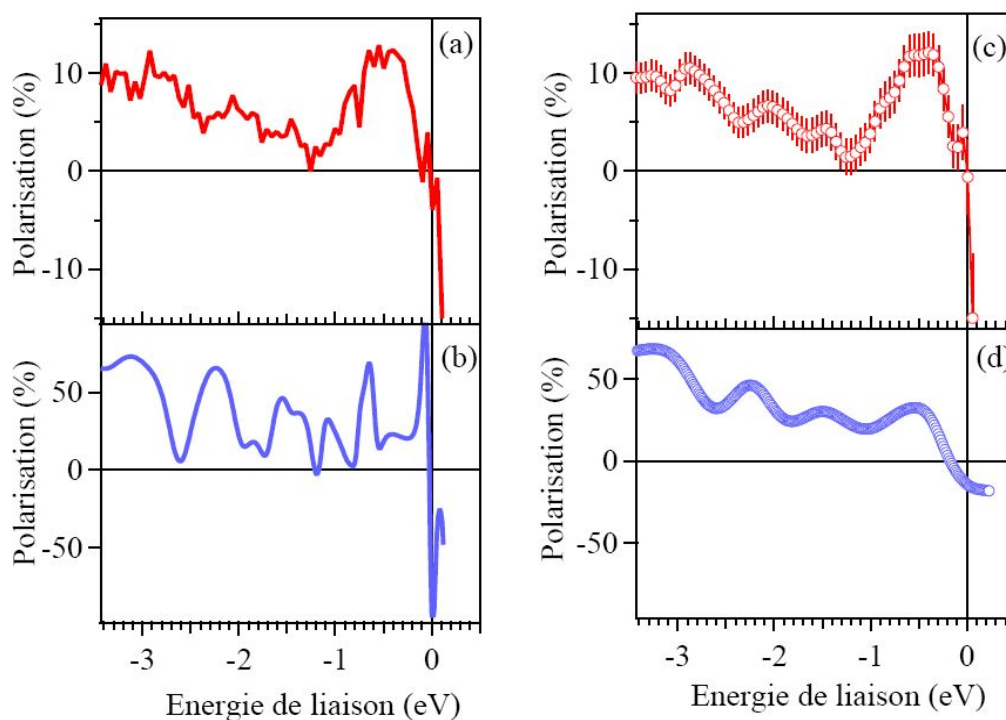


Fig. VI-8 : polarisation de spin à $h\nu = 17$ eV (a) spectre brut mesuré, (b) spectre simulé avec une Lorentzienne, (c) lissage du spectre (a), et (d) simulation avec une Lorentzienne et une Gaussienne.

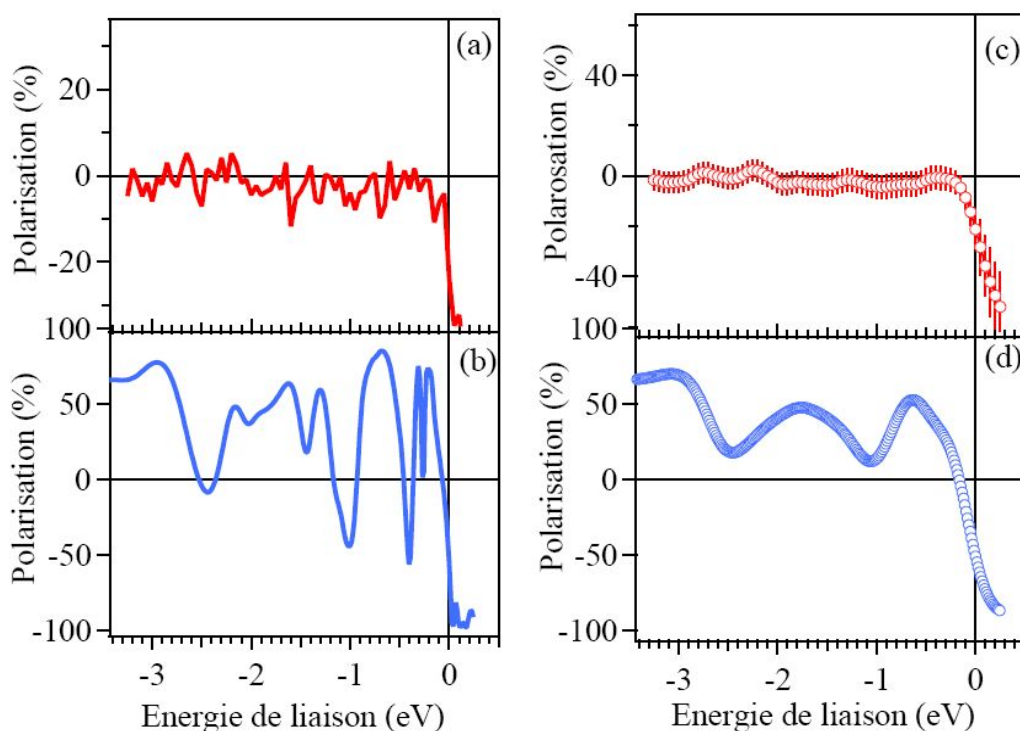


Fig. VI-9 : polarisation de spin à $h\nu = 23$ eV (a) spectre brut mesuré, (b) spectre simulé avec une Lorentzienne, (c) lissage du spectre (a), et (d) simulation avec une Lorentzienne et une Gaussienne.

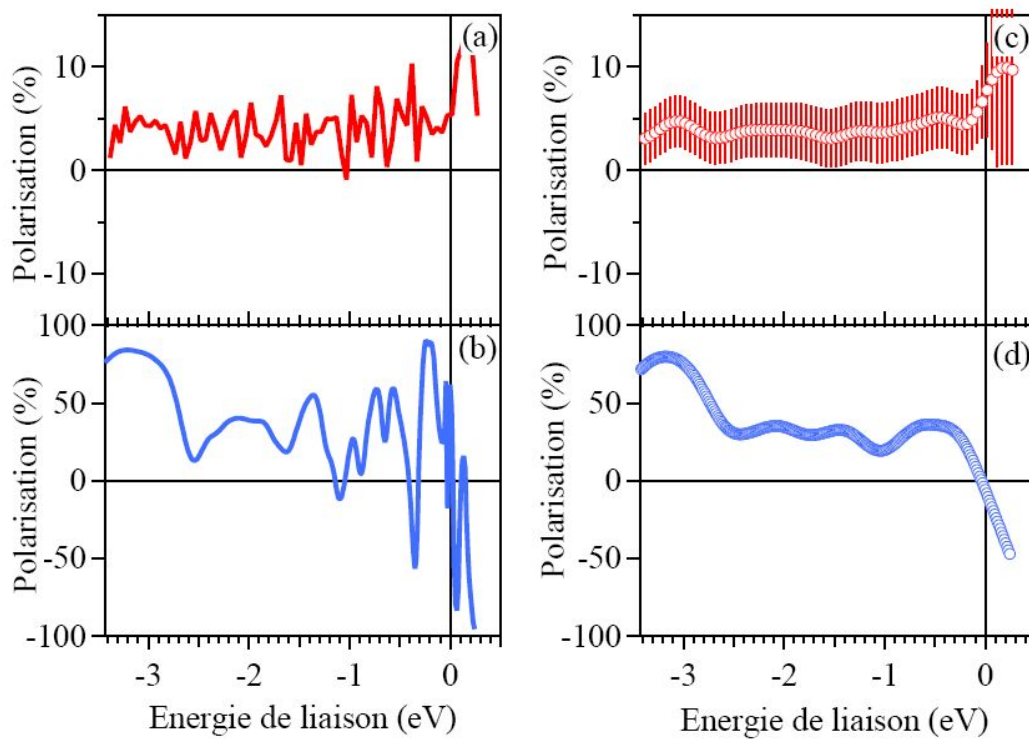


Fig. VI-10 : polarisation de spin à $h\nu = 30$ eV (a) spectre brut mesuré, (b) spectre simulé avec une Lorentzienne, (c) lissage du spectre (a), et (d) simulation avec une Lorentzienne et une Gaussienne.

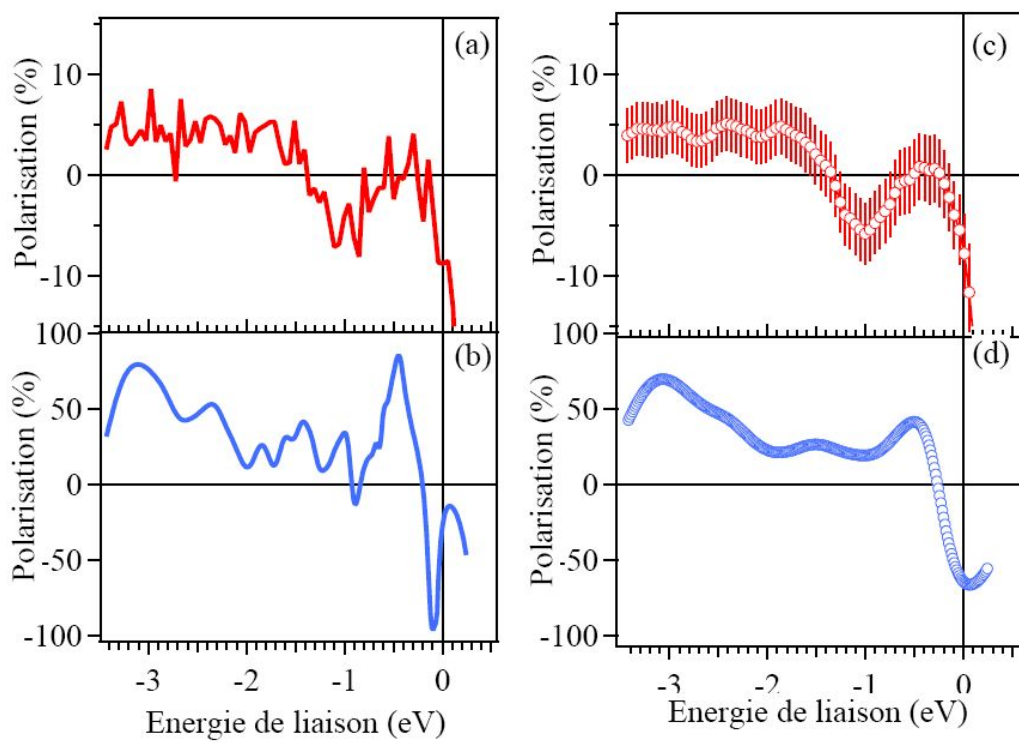


Fig. VI-11 : polarisation de spin à $h\nu = 40$ eV (a) spectre brut mesuré, (b) spectre simulé avec une Lorentzienne, (c) lissage du spectre (a), et (d) simulation avec une Lorentzienne et une Gaussienne.

Pour l'énergie de photon $h\nu = 17$ eV (Fig. VI-8), le point k sondé se situe au milieu entre les points Γ et A (Fig. VI-5). Dans cette région, trois bandes majoritaires et deux bandes minoritaires croisent le niveau de Fermi. Ceci explique bien la polarisation presque nulle obtenue au niveau de Fermi. Pour les énergies de liaison plus faibles, la densité des bandes majoritaires est plus élevée que la densité des bandes minoritaires, ce qui entraîne une polarisation positive dans cette région. Par contre à $h\nu = 40$ eV (Fig. VI-11), nous sommes au voisinage du point Γ . Dans cette région, aucune bande majoritaire n'est présente au niveau de Fermi ; seule la bande minoritaire, qui longe le niveau de Fermi à petite distance énergétique contribue à la polarisation. Ceci est en accord avec la polarisation négative mesurée au niveau de Fermi ($\approx -10\%$).

Dans tous ces spectres, sauf à $h\nu = 30$ eV on reconnaît très bien l'influence des bandes de spin minoritaires qui longent le niveau de Fermi responsables d'une polarisation négative (déjà mentionnée plus haut). Pour $h\nu = 30$ eV, on se trouve dans l'espace k proche du milieu entre les points Γ et A ($k_{\perp} = 0,36 \pi/c$). Dans cette région de la zone de Brillouin, deux bandes majoritaires traversent le niveau de Fermi (voir Fig. VI-5), ce qui pourrait expliquer la polarisation nette positive que nous mesurons. Qualitativement, les résultats des polarisations simulées pour les cinq points k_{\perp} sont en bon accord avec les polarisations mesurées. Les structures observées dans nos mesures sont reproduites par le calcul.

6.3 Emission hors normale

Dans cette partie, nous sondons la polarisation de spin de différents point $k_{//}$ parallèle à la direction AL. La polarisation pour cette série de points est obtenue en utilisant une énergie de photon de 17 eV. Cette énergie correspond à $k_{\perp} = 0,23 \pi/c$.

Comme cela a été le cas pour la photoémission intégrée en spin (Fig. V-6), il faut noter que lorsqu'on effectue des mesures d'ARPES à une énergie de photons fixe, en faisant varier l'angle θ , un chemin circulaire au lieu d'une droite est décrit dans le plan ($k_{//}$, k_{\perp}). Le rayon de ce cercle centré au point Γ_0 est donné par $k_{\perp} = 0,512\sqrt{h\nu + V_0}$ (en \AA^{-1}) (Fig. VI-1). Nous avons calculé pour chaque valeur de θ les valeurs de $k_{//}$ et de k_{\perp} (voir Tableau 4) et simulé les spectres aux points correspondants de l'espace k . Les résultats obtenus sont donnés dans les Figs. VI-12 à VI-16 selon θ croissant, en utilisant la même présentation que celle utilisée pour l'émission normale.

$\theta(^{\circ})$	$k_{//} (\pi/a)$	$k_{\perp} (\pi/c)$
-	$k_{//} = 0,512\sqrt{E_c} \sin \theta$	$k_{\perp}^{\text{int}} = 0,512\sqrt{E_c \cos^2 \theta + V_0} = \sqrt{k^2 - k_{//}^2}$
0	0	4,47
3.5	0,25	4,465
7	0,5	4,46
17	1,2	4,39
27	1,9	4,28
34	2,3	4,17

Tableau 4 : angle d'émission θ et composantes de k , pour $h\nu = 17$ eV

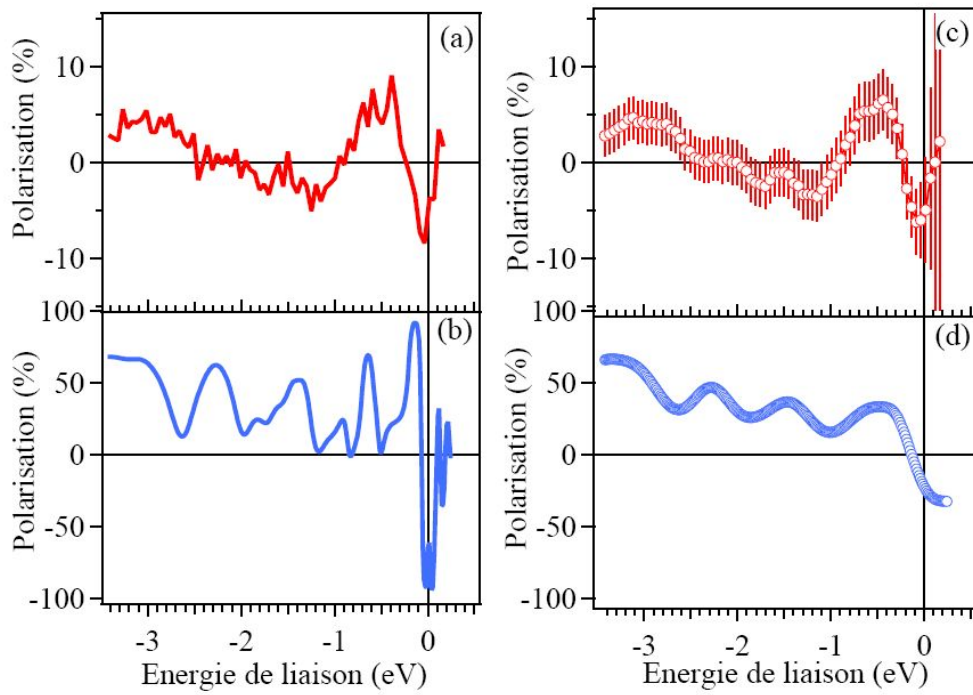


Fig. VI-12 : polarisation de spin à $h\nu = 17$ eV à l'angle d'émission d'électron $\theta = 3,5^\circ$ (a) spectre brut mesuré, (b) simulation avec une Lorentzienne, (c) lissage du spectre (a) et (d) simulation avec une Lorentzienne et une Gaussienne.

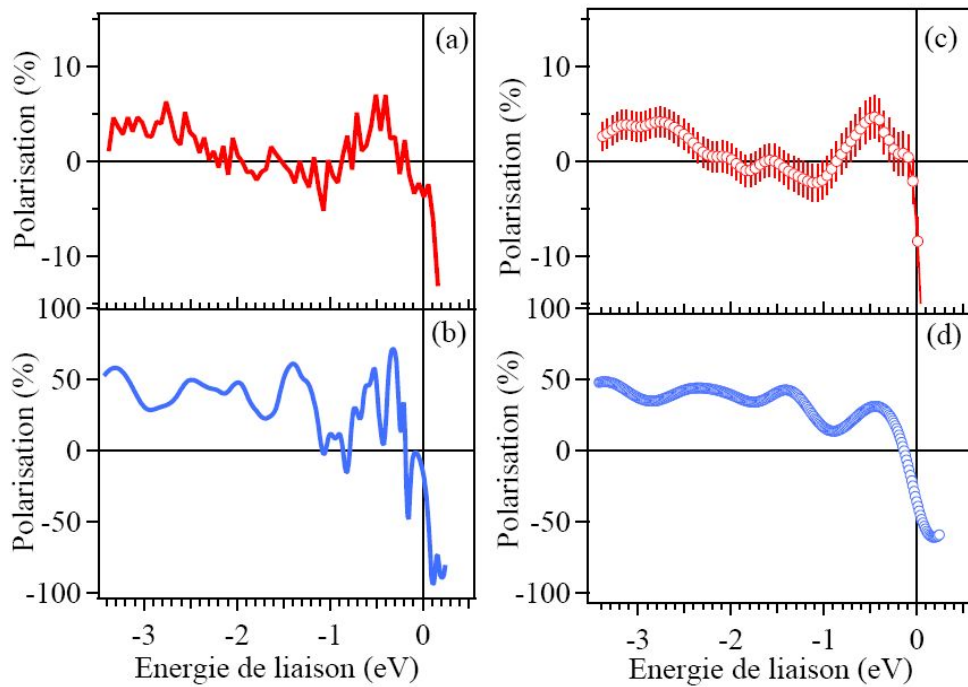


Fig. VI-13 : comme VI-12 mais à $\theta = 7^\circ$

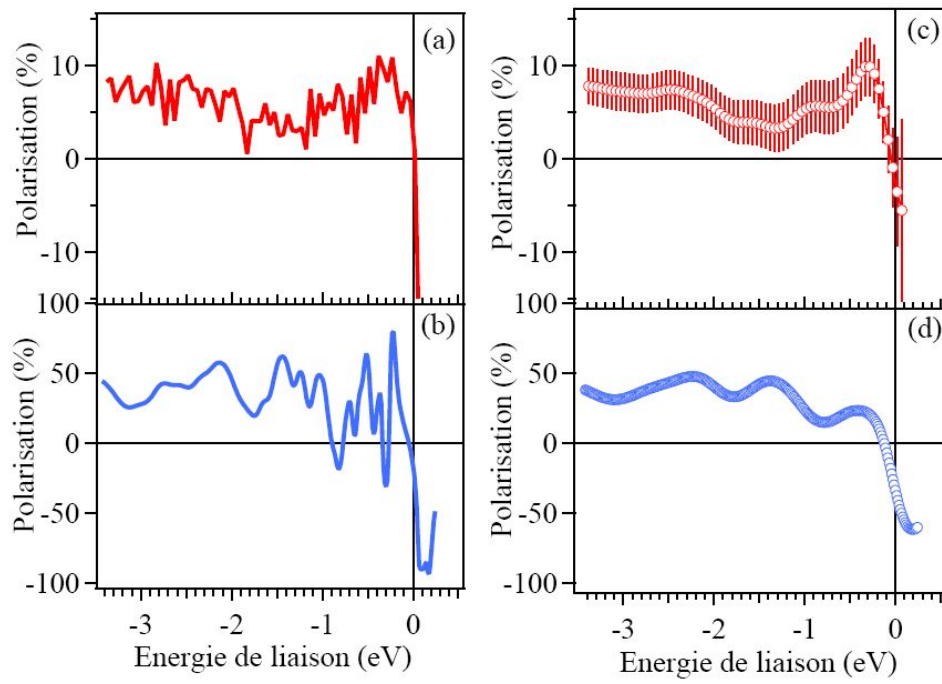


Fig. VI-14 : comme VI-12 mais à $\theta = 17^\circ$

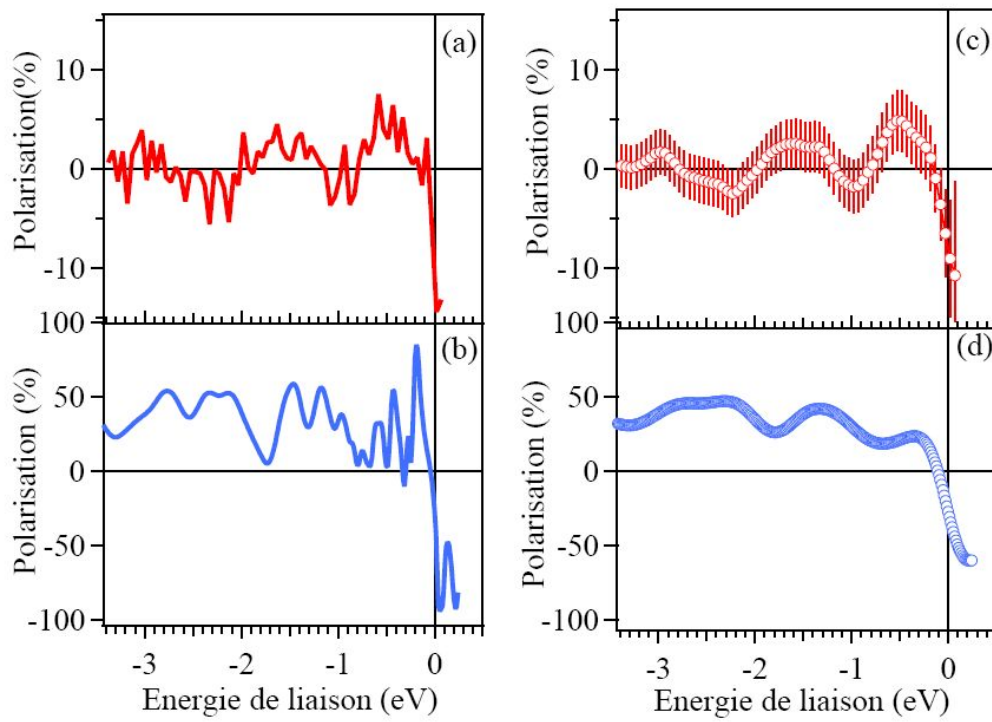


Fig. VI-15 : comme VI-12 mais à $\theta = 27^\circ$

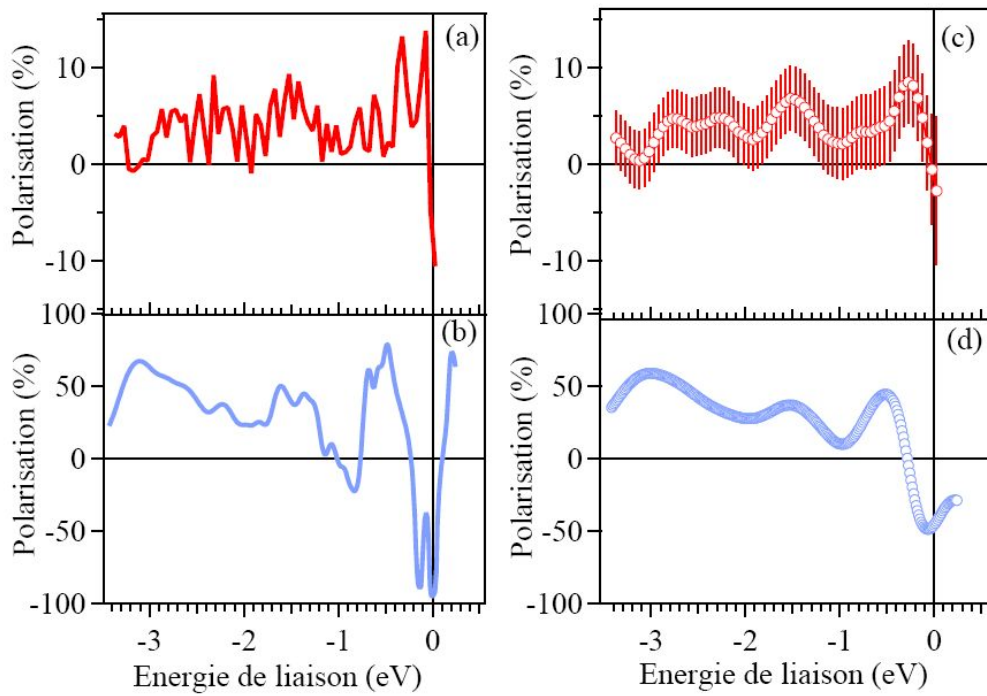


Fig. VI-16 : comme VI-12 mais à $\theta = 34^\circ$

Les mesures de polarisation de spin effectuées en émission hors normale montrent une variation de la polarisation au niveau de Fermi en fonction des points $k_{//}$ sondés. Comme dans la direction perpendiculaire, les polarisations mesurées sont négatives avec des valeurs voisines de -10% au niveau de Fermi. La comparaison entre les mesures obtenues et les polarisations simulées montre un bon accord ; les valeurs de polarisation mesurées diffèrent par un facteur 4 - 5 des valeurs simulées, comme dans la direction $A\Gamma$, ce qui est explicable comme discuté plus haut.

Il est important de noter que pour tous les spectres mesurés, la polarisation dans la zone qui se situe au voisinage du niveau de Fermi ($-2 < E_b < 0$) a la même forme et est attribuée à la contribution des états $3d$ de Mn1.

Conclusion

Mn_5Ge_3 présente un grand intérêt potentiel pour l'électronique de spin car c'est un composé métallique et ferromagnétique, ayant une température de Curie supérieure à la température ambiante, et qui peut être épitaxié sur un semi-conducteur, le germanium.

Nous nous sommes tout d'abord attaché à la caractérisation détaillée du système $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}$. En collaboration avec l'Institut de Structure de la Matière de Rome (P. De Padova), le Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (I. Berbezier) et le Centre de Microanalyse CP2M de Marseille, des études par microscopie de transmission d'électrons à haute résolution nous ont permis d'obtenir avec une résolution atomique des images de la structure cristallographique à l'interface entre Mn_5Ge_3 et Ge et des figures de diffraction, indiquant le caractère épitaxial de la croissance de Mn_5Ge_3 sur Ge(111). La mesure du déplacement chimique en photoémission des couches Ge 3d nous a permis d'identifier les liaisons chimiques à la surface et dans le volume, le moment magnétique atomique moyen pouvant être déterminé par la photoémission Mn 3s. L'environnement cristallographique des atomes de Mn a été déterminé par des mesures EXAFS au centre de rayonnement synchrotron ESRF. Ces résultats nous ont permis de conclure que les films de Mn_5Ge_3 sont comprimés dans le plan et dilatés hors du plan. La mesure d'effet Kerr confirme l'axe facile d'aimantation dans le plan de l'échantillon et nous indique la température de Curie de 315 K. Par des mesures XMCD, nous avons déterminé l'état d'aimantation de l'échantillon lors des mesures de photoémission dont on sait l'extrême sensibilité à l'état à la surface.

Nous avons ensuite présenté des études expérimentales, réalisées sur la ligne de lumière CASSIOPEE du synchrotron SOLEIL et sur la ligne I3 de MAX-lab (Suède), de la structure électronique et magnétique de films minces de Mn_5Ge_3 déposés sur le substrat reconstruit de Ge(111)-c(8×2). Notre travail a porté sur deux points : d'une part, la détermination de la dispersion des bandes électroniques par photoémission résolue en angle (dans les plans ΓALM et ΓAHK de l'espace réciproque) ; d'autre part, la polarisation en spin de la bande de valence par photoémission résolue en angle et en spin (en plusieurs points du plan ΓALM). Grâce à une collaboration étroite avec un groupe de théoriciens (S. Picozzi) de l'Université de L'Aquila (Italie), nous avons pu simuler nos observations expérimentales à partir de calculs de structure de bandes utilisant la DFT. Le calcul complet de la photoémission pour des systèmes aussi complexe que Mn_5Ge_3 étant encore hors de portée actuellement, nous avons simulé la photoémission à l'aide d'un modèle simple: pour tenir compte de la durée de vie de l'état intermédiaire créé par la photoémission, nous avons convolué les états fondamentaux calculés avec une distribution de Lorentz ayant une largeur dépendant de l'énergie, les effets de corrélation électronique et d'élargissement dû à la non conservation du vecteur d'onde dans la direction perpendiculaire à la surface lors de la photoémission étant pris en compte grâce à une convolution par une distribution gaussienne.

L'accord des mesures de photoémission avec la simulation issues des calculs de structure électronique a permis de démontrer que les propriétés de Mn_5Ge_3 peuvent être bien décrites par les calculs DFT.

Bibliographie

- [**Alexandrov07**] A. S. Alexandrov, *Polarons in Advanced Materials*, Springer Series in Material Science, vol. 103 (2007).
- [**Ahlers06**] S. Ahlers, D. Bougeard, N. Sircar, G. Abstreiter, A. Trampert, M. Opel, and R. Gross, *Phys. Rev. B* **74**, 21441 (2006).
- [**Avila99**] J. Avila, Y. Huttel, A. Mascaraque, G. Le Lay, E. G. Michel, and M. C. Asensio, *Surf. Sci.* **433**, 327 (1999).
- [**Baibich88**] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [**Barth72**] J. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [**Becke88**] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [**Berglund64**] C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev. A* **136**, 1030 and 1044 (1964).
- [**Binash89**] G. Binash, P. Gruenberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [**Bihler06**] C. Bihler, C. Jaeger, T. Vallaitis, M. Gjukic, M. S. Brandt, E. Pippel, J. Woltersdorf, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1125 (2006).
- [**Biegger07**] E. Biegger, L. Staheli, M. Fonin, U. Ruediger, and Y. S. Dedkov, *J. Appl. Phys.* **101**, 103912 (2007).
- [**Brundle74**] C. R. Brundle, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 212 (1974).
- [**Castelliz53**] L. Castelliz, *Mh. Chem.* **84**, 765 (1953).
- [**Castelliz55**] L. Castelliz, *Z. Metallk.* **46**, 198 (1955).
- [**Cho02**] S. Cho, S. Choi, S. C. Hong, Y. Kim, J. B. Ketterson, B.-J. Kim, Y. C. kim, and J.-H. Jung, *Phys. Rev. B* **66**, 033303 (2002).
- [**Ciszewski 63**] R. Ciszewski, *Phys. Stat. Sol.* **3**, 1999 (1963).
- [**Datta90**] S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
- [**Davis76**] L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Eden Prairie, Minnesota, 2nd edition (1976).
- [**Dedkov09**] Yu. S. Dedkov, M. Holder, G. Mayer, M. Fonin, and A. B. Preobrajenski, *Appl. Phys.* **105**, 073909 (2009).
- [**De Padova06a**] P. De Padova, C. Quaresima, P. Perfetti, B. Olivieri, N. Zema, C. Grazioli,

M. Veronese, F. D’Orazio, F. Lukari, M.C. Richter, O. Heckmann, and K. Hricovini, J. Phys. IV **132**, 231 (2006).

[De Padova06b] P. De Padova, A. Generosi, B. Paci, V. Rossi Albertini, P. Perfetti, C. Quaresima, B. Olivieri, M.C. Richter, O. Heckmann, F. D’Orazio, F. Lucari, and K. Hricovini, Surf. Sci. **600**, 4190 (2006).

[De Padova07a] P. De Padova, L. Favre , I. Berbezier , B. Olivieri , A. Generosi , B. Paci , V. Rossi Albertini, P. Perfetti, C. Quaresima , J.-M. Mariot , A. Taleb-Ibrahimi , M.C. Richter , O. Heckmann , F. D’Orazio , F. Lucari, and K. Hricovini, Surf. Sci. **601**, 4370 (2007).

[De Padova07b] P. Padova, J.-P. Ayoub, I. Berbezier, J-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, M. Richter, O. Heckmann, A. M. Testa, D. Fiorani, B. Olivieri, S. Picozzi, and K. Hricovini, Surf. Sci. **601**, 2628 (2007).

[De Padova08] P. Padova, J.-P. Ayoub, I. Berbezier, P. Perfetti, C. Quaresima, A. M. Testa, D. Fiorani, B. Olivieri, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, M. C. Richter, O. Heckmann, and K. Hricovini, Phys. Rev. B **77**, 045203 (2008).

[De Padova11] P. De Padova, J.-M. Mariot, L. Favre, I. Berbezier, B. Olivieri, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Ottaviani, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, O. Heckmann, M. C. Richter, W. Ndiaye, F. D’Orazio, F. Lucari, C. M. Cacho and K. Hricovini, Surf. Sci. **605**, 638 (2011).

[Dietl01] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura, Phys. Rev. B **63**, 195205 (2001).

[Doniach70] S. Doniach and M. Šunjić. J. Phys. C: Solid State Phys. **3**, 285 (1970).

[Dordevic09] S. V. Dordevic, L. W. Kohlman, N. Stojilovic, Rongwei Hu, and C. Petrovic, Phys. Rev. B **80**, 11511 (2009).

[Einstein1905] A. Einstein. Ann. Physik. **17**, 132 (1905).

[Fadley69] C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus, and J. V. Mallow, Phys. Rev. Lett. **23**, 1397 (1969).

[Fadley70] C. S. Fadley and D. A. Shirley, Phys. Rev. A **2**, 1109 (1970).

[Feibelman74] P. J. Feibelman and D. E. Eastman, Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974).

[Fert01] A. Fert and H. Jaffres, Phys. Rev. B **64**, 184420 (2001).

[Fischer73] G. Fischer, G. Kappel and A. Jaegle, Phys. Lett. A **45**, 267 (1973).

[Fontaine62] R. Fontaine, et R. Pauthenet, CR Acad. Sci. (France) **4**, 650 (1962).

[Forsyth90] J. B. Forsyth and P. J. Brown, J. Phys. Condens. Matter **2**, 112713 (1990).

[Forsyth92] J. B. Forsyth V. Nunez Brown, P. J, and F. Tasset, J. Phys. Condens. Matter. **4**, 10025 (1992).

- [**Göthelid93**] M. Göthelid, T. M. Grehk, M. Hammar, U. O. Karlsson, and S. A. Flödstrom, Phys. Rev. B **48**, 2012 (1993).
- [**Gruenberg86**] P. Gruenberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, Phys. Rev. Lett. **57**, 2442 (1986).
- [**Gunnella05**] R. Gunnella, L. Morresi, N. Pinto, R. Murri, L. Ottaviano, M. Passacantando, F. D’Orazio, and F. Lucari, Surf. Sci. **577**, 22 (2005).
- [**Hedin71**] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C, **4**:2064 (1971).
- [**Hirai04**] C. Hirai, H. Satoh, A. Kimuraa, K. Yajia, K. Ioria, M. Taniguchia, K. Hiraokac, T. Murod, and A. Tanaka, Physica B **351**, 341 (2004).
- [**Hirvonen11**] J. Hirvonen Grytzeliu, H. M. Zhang, and L. S. O. Johansson, Phys. Rev. B **84**, 195306, (2011).
- [**Hohenberg1964**] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [**Hwang94**] I. Hwang, H. Kim, J.-E. Kim, H. Y. Park, and H. Lim, Phys. Rev. B **50**, 128849 (1994).
- [**Jaeger06**] C. Jaeger, C. Bihler, T. Vallaitis, S. T. B Goennenwein, M. Opel, R. Gross, and M. S. Brandt, Phys. Rev. B **74**, 045330 (2006).
- [**Kanematsu62**] K. Kanematsu, J. Phys. Soc. Jpn **17**, 85 (1962).
- [**Kessler85**] J. Kessler, Polarized Electrons, 2nd ed., Springer-Verlag (1985).
- [**Kresse96**] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 16 (1996).
- [**Kim 08-a**] H. Kim, G-E. Jung, J. K. Yoon, K. H. Chung, and S-J. Kahng, Surf. Sci. **602**, 481 (2008).
- [**Kim08-b**] H. Kim, G-E. Jung, J-H. Lim, K. H. Chung, S-J. Kahng, W-J. Son and S. Han, Nanotechnology **19**, 025707 (2008).
- [**Kohn54**] W. Kohn and N. Rostocker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [**Kohn65**] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [**Korringa47**] Korringa, Physica **13**, 392 (1947)
- [**Krempasky08**] J. Krempasky, V. N. Strocov, L. Patthey, P. R. Willmott, R. Herger, M. Falub, P. Blaha, M. Hoesch, V. Petrov, M. C. Richter, O. Heckmann, and K. Hricovini, Phys. Rev. B **77**, 165120 (2008).
- [**Ku03**] K. C. Ku, S. J. Potashnik, R. K. Wang, S. H. Chun, P. Schiffer, N. Samarth, M. J. Seong, A. Mascarenhas, E. Johnston-Halperin, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Appl. Phys. Lett. **82**, 2302 (2003).

- [**Lindau74**] I. Lindau and W. E. Spicer, J. Electron.Spectrosc. Relat. Phenom. **3**, 409 (1974).
- [**Massalski90**] T. B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, Vol 2. American society for Metal (1990).
- [**Mendez08**] S. Olive-Mendez, A. Spiesser, L. A. Michez, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, T. Devillers, A. Barski, and M. Jamet, Thin Solid Films, **517**, 191 (2008).
- [**Morresi06**] L. Morresi, J. P. Ayoub, N. Pinto, M. Ficcadenti, R. Murri, A. Ronda, and I. Berbezier, Mat. Sci. Semicond. Process. **9**, 836 (2006).
- [**Mott29**] N. F. Mott, Proc. R. Soc. A **124**, 425 (1929).
- [**Mott32**] N. F. Mott, Proc. R. Soc. A **135**, 429 (1932).
- [**Panguluri05**] R. P. Panguluri, C. Zeng, H. H. Weitering, J. M. Sullivan, S. C. Erwin, and B. Nadgorny, Phys. Stat. Sol. b **242**, R67 (2005).
- [**Park01**] Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos, and B. T. Jonker, Appl. Phys. Lett. **78**, 182739 (2001).
- [**Park02**] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sillivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker, Science. **295**, 651 (2002).
- [**Payne92**] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 10445 (1992).
- [**Perdew86**] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [**Perdew92**] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 2471 (1992).
- [**Perdew96**] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [**Picozzi04**] S. Picozzi, F. Antoniella, A. Continenza, A. Moscaconte, A. Debernardi, and M. Peressi, Phys. Rev. B **70**, 165205 (2004).
- [**Powell74**] C. J. Powell, Surf. Sci. **44**, 29 (1974).
- [**Rader98**] O. Rader, A. Kimura, N. Kamakura, K.-S. An, A. Kakizaki, S. Miyanishi, H. Akinaga, M. Shirai, K. Shimada, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **57**, R689 (1998).
- [**Sangaletti05**] L. Sangaletti, D. Ghidoni, S. Pagliara, A. Goldoni, A. Morgante, L. Floreano, A. Cossaro, M. C. Mozzati, and C. B. Azzoni, Phys. Rev. B **72**, 035434 (2005).
- [**Sangaletti07**] L. Sangaletti, E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, A. Sepe, and A. Goldoni, Phys. Rev. B **75**, 153311 (2007).
- [**Sangaletti10**] L. Sangaletti, G. Drera, E. Magnano, F. Bondino, C. Cepek, A. Sepe, and A. Goldoni, Phys. Rev. B **81**, 085204 (2010).

- [**Santoni91**] A. Santoni, L. J. Terminello, F. J. Himpsel, and T. Takahashi, Appl. Phys. A **52**, 299 (1991).
- [**Seah79**] M. Seah and W. Dench, Surf. Interf. Anal. **1**, 2 (1979).
- [**Spicer58**] W. E. Spicer, Phys. Rev. **112**, 114 (1958).
- [**Stroppa03**] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **68**, 155203 (2003).
- [**Stöhr99**] J. Stöhr, J. Magn. Mag. Mat. **200**, 470, (1999).
- [**Strocov03**] V. N. Strocov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **130**, 65 (2003).
- [**Stroppa06**] A. Stroppa and M. Peressi, Mat. Sci. Semicond. Process. **9**, 841, (2006).
- [**Sugawara82**] H. Sugawara, A. Kakizaki, I. Nagakura, and T. Ishii, J. Phys. F: Met. Phys. **12**, 2929 (1982).
- [**Surgers08**] C. Surgers, K. Potzger, T. Strache, W. Moller, G. Fisher, N. Joshi, and H.v. Lohneysen, Appl. Phys. Lett. **93**, 062503 (2008).
- [**Tawara63**] Y. Tawara and K. Sato. J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 773 (1963).
- [**Thiry80**] P. Thiry, Thèse d'Etat Paris (1980).
- [**Tyson92**] A. T. Tyson, K. O. Hodgson, C. R. Natoli and M. Benfatto, Phys. Rev. B **46**, 5997 (1992).
- [**Wang08**] Y. Wang, J. Zou, Z. Zhao, X. Han, X. Zhou, and K. L. Wang, Appl. Phys. Lett. **92**, 101913 (2008).
- [**Yamada90**] N. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn, **59**, 273 (1990).
- [**Zeng03**] C. Zeng, S. C. Erwin, L. C. Feldman, A. P. Li, R. Jin, Y. Song, J. R. Thompson, and H. H. Weitering, Appl. Phys. Lett. **83**, 245002 (2003).
- [**Zeng04**] C. Zeng, W. Zhu, S. C. Erwin, Z. Zhang and H. H. Weitering, Phys. Rev. B **70**, 205340 (2004).
- [**Zwicker49**] U. Zwicker, E. Jahn and K. Schubert, Z. Metallk. **40**, 433 (1949).

Publications

Bulk electronic structure of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ films by angle-resolved photoemission spectroscopy.

W. Ndiaye, M. C. Richter, O. Heckmann, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Stroppa, S. Picozzi, W. Wang, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fevre, F. Bertran, M. Leandersson, T. Balasubramanian, and K. Hricovini.

Phys. Rev. B **87**, 165137 (2013).

Fe t_{2g} band dispersion and spin polarization in thin films of $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)/\text{MgO}(001)$: Half-metallicity of magnetite revisited.

W. Wang, J.-M. Mariot, M. C. Richter, O. Heckmann, **W. Ndiaye**, P. De Padova, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fevre, F. Bertran, F. Bondino, E. Magnano, J. Krempasky, and K. Hricovini.

Phys. Rev. B **87**, 085118 (2013).

Mn_5Ge_3 films grown on $\text{Ge}(111)-c(2\times 8)$.

P. De Padova, J.-M. Mariot, L. Favre, I. Berbezier, B. Olivieri, P. Perfetti, C. Ottaviani, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, O. Heckmann, M. C. Richter, **W. Ndiaye**, F. D'Orazio, F. Lucari, C. M. Cacho, and K. Hricovini.

Surf. Sci. **605**, 638 (2011).

k-dependence of the spin polarization in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ thin film.

W. Ndiaye, J.-M. Mariot, P. De. Padova, M. C. Richter, W. Wang, O. Heckmann, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, C. Cacho, A. Stroppa, S. Picozzi and K. Hricovini. En rédaction

Présentations orales et affiches

Angle-resolved photoemission spectroscopy of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ thin film: experimental Results compared to DFT calculations.

W. Ndiaye, M. C. Richter, O. Heckmann, P. De Padova, J.-M. Mariot, W. Wang, T. Balasubramanian, M. Leandersson, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, and K. Hricovini. SOLEIL Users Meeting January 2012, poster presentation.

Spin and angle-resolved photoemission spectroscopy on thin film of Mn_5Ge_3 .

W. Ndiaye, M. C. Richter, O. Heckmann, W. Wang, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, T. Balasubramanian, M. Leandersson, C. M. Cacho and K. Hricovini. ECOSS28 (European Conference on Surface Science), Wroclaw, Poland 28 Août-02 Septembre 2011, oral presentation.

Electronic band dispersion of Mn_5Ge_3 on $\text{Ge}(111)$

W. Ndiaye, M. C. Richter, O. Heckmann, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, and K. Hricovini. SOLEIL Users Meeting, January 2011, Poster presentation.

t_{2g} band dispersion on the (100) surface of magnetite.

W. Wang, M. C. Richter, O. Heckmann, **W. Ndiaye**, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Taleb-

Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, and K. Hricovini. SOLEIL Users Meeting, January 2011, poster presentation.

ARPES and spin-resolved valence band photoelectron studies of well-ordered Mn_5Ge_3 films. **W. Ndiaye**, M. C. Richter, O. Heckmann, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, and K. Hricovini. Winter Photoemission Workshop, Dijon, February 2010, poster presentation.

ARPES and spin-resolved valence band photoelectron studies of well-ordered Mn_5Ge_3 films. **W. Ndiaye**, M. C. Richter, O. Heckmann, P. De Padova, J.-M. Mariot, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, and K. Hricovini. Workshop at Saint Prix, Université de Cergy, Université de Paris 13, June 2010, poster presentation.

Dynamics in $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)/\text{MgO}(100)$ thin layers
M. C. Richter, Weimin Wang, C. M. Cacho, O. Heckmann, J. Krempasky, **W. Ndiaye**, P. De Padova, J.-M. Mariot, F. Parmigiani and K. Hricovini. NANO2010, Rome, Italy, Sept. 2010.

Electron dynamics in $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)/\text{MgO}(100)$ thin layers investigated by spin-resolved photoemission.
W. Wang, C. M. Cacho, O. Heckmann, M. C. Richter, J. Krempasky, **W. Ndiaye**, P. De Padova, J.-M. Mariot, F. Parmigiani, and K. Hricovini. 18th International Vacuum Congress, Beijing, China, August 2010, poster presentation.

Ge 3d and Mn 3s core-level photoelectron study of well-ordered Mn_5Ge_3 films.
P. De Padova, J.-M. Mariot, L. Favre, I. Berbezier, P. Perfetti, C. Quaresima, C. Ottaviani, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, O. Heckmann, M. C. Richter, **W. Ndiaye**, F. D’Orazio, F. Lucari, C.M. Cacho, and K. Hricovini. SOLEIL Users Meeting, March 2009, poster presentation.

Spin and angle-resolved photoemission on LSMO and magnetite.
K. Hricovini, J.-M. Mariot, M. C. Richter, O. Heckmann, **W. Ndiaye**, P. De Padova, F. Bondino, E. Magnano, W. Wang, J. Krempasky, C. Cacho, and F. Parmigiani. “Probing Magnetic Dynamics with Ultrashort Coherent X-Ray Pulse” (Trieste), December 16-18, 2009.